

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Titre de Docteur de l'Université de Lyon

(Mention Sciences)

PAR

Louis CHARVERIAT

Ingénieur I. C. P. I.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à la détermination
des surfaces spécifiques

Adsorbographie

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 18 Novembre 1965, devant la Commission d'examen

MM. Ch. EYRAUD

Président

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

Ch. DANAYROLLE

S.P. JACOT

} Examinateurs

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Titre de Docteur de l'Université de Lyon
(Mention Sciences)

PAR

Louis CHARVERIAT

Ingénieur I. C. P. I.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à la détermination des surfaces spécifiques Adsorbographie

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 18 Novembre 1965, devant la Commission d'examen

MM. Ch. EYRAUD

Président

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

Ch. DANAYROLLE

S.P. JACOT

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553428_0005

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique Rationnelle et Appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie Générale II
COLONGE	Chimie Organique
JANIN	Physique Générale
FLANDRIN	Géologie Appliquée
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie Expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie Générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul Différentiel et Intégral

MM. EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATY	Zoologie
MERLIN	Chimie Analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique Nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique Générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT	Physique M. P. C.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mlle	CALAIS	Mathématiques C. S. U.
	GUSAKOW	Physique
Mlle	THOMAS	Chimie minérale
	COLOBERT	Physiologie
	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C. S. U.
	COSNIER	Psychophysiologie

Maître de Conférences Adjoint

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller Administratif

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire Principal Honoraire

M.	ROUX
----	------

Nous tenons à exprimer à Monsieur Charles EYRAUD, Professeur de Génie Chimique à la Faculté des Sciences de Lyon, Directeur du Département de Mécanique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, notre profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il nous a réservé dans ses laboratoires et pour l'attention constante qu'il nous a témoigné tout au long de ce travail.

Nous remercions Messieurs les Professeurs EYRAUD, TEICHNER, Monsieur TRAMBOUZE, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, Monsieur DANEYROLLE et Monsieur JACOT, qui nous ont fait l'honneur de participer à notre jury.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui de la Direction de la Société CIBA. Que Monsieur JACOT, Directeur Adjoint des Usines de Bâle, et Monsieur BARMAN, Directeur des Usines de Saint Fons, trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nous tenons à reconnaître la part importante qui revient à Monsieur DANEYROLLE, Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon, dans la direction de nos recherches et principalement pour les essais effectués avec les éléments marqués. Fructueuse et amicale, cette collaboration a été déterminante.

Nous ne saurions oublier le personnel du laboratoire d'Analyses de la Société CIBA et principalement celui de Chromatographie pour leur aide efficace.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I - DETERMINATION DES SURFACES SPECIFIQUES</u>	3
I - Généralités	3
II - Adsorption physique	4
II-1 - Méthode volumétrique	7
II-2 - Méthodes pondérales	10
II- 3 - Méthodes par "chromatographie en phase gazeuse"	11
III - Mesure des surfaces par perméamétrie	13
IV - Conclusion	15
<u>CHAPITRE II - DETERMINATION DE LA REACTIVITE</u> <u>CHIMIQUE SUPERFICIELLE DES SOLIDES</u>	17
I - Nature des réactions entre le solide et un ion en solution	19
II - Interaction entre les ions chimisorbés	21
III - Applications de la chimisorption d'ions en solutions aqueuses	22
<u>CHAPITRE III - APPLICATION DE LA CHIMISORPTION A LA</u> <u>DETERMINATION DES SURFACES SPECIFIQUES</u>	25
I - Adsorbants utilisés	27
II - Méthode et résultats	28

	<u>Pages</u> <u>-----</u>
<u>CHAPITRE IV - ADSORBOGRAPHIE</u>	33
I - Rappel de notions relatives à la chromatographie d'adsorption	33
II - Conditions requises pour l'adsorbographie	36
III - Techniques de développement	36
IV - Détermination de la quantité de solide correspondant à la zone développée	41
V - Mise en oeuvre de l'adsorbographie	41
VI - Conclusion	53
<u>CONCLUSION</u>	55
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	59

INTRODUCTION

Les propriétés physiques et chimiques des interfaces solide-gaz ou solide-liquide ont trouvé récemment de nombreuses applications en vue soit d'objectifs analytiques soit d'applications industrielles.

Les supports de chromatographie, les masses de contact d'épuration ou de catalyse, les ultra-filtres, les tamis moléculaires nécessitent l'élaboration et la mise en forme de matériaux dont la surface spécifique varie de quelques m^2 à quelques centaines de m^2 par gramme. Ils se présentent soit à l'état de grains microporeux indépendants, soit à l'état de matériaux mis en forme et frittés.

Suivant l'utilisation qu'on désire en faire, le solide peut être défini soit par des caractères texturaux soit par des caractères chimiques.

Les grandeurs physiques qui permettent d'accéder à la connaissance de la texture d'un solide poreux (15) sont : la surface spécifique, la densité apparente, la perméabilité, la répartition des rayons de pores. Un empilement de grains poreux, constituant un réacteur, peut être défini par ces mêmes grandeurs.

L'interface doit être considérée comme un composé chimique susceptible de réagir avec des gaz ou des liquides par coordination ou échange ionique. La "capacité" réactionnelle est directement proportionnelle à la surface spécifique.

Nous nous sommes proposés, dans ce travail, d'établir dans quelles mesures il était possible de déterminer des surfaces spécifiques par méthodes analytiques.

Dans un premier chapitre, nous avons passé en revue les méthodes classiques (9) (10) (21) basées soit sur l'adsorption physique : volumétrie, méthode pondérale, calorimétrie, ... soit sur l'écoulement d'un fluide.

Une deuxième partie traite plus particulièrement de la détermination des propriétés chimiques des interfaces : nature des réactions entre solide et ion en solution, interactions entre les ions chimisorbés, applications de la chimisorption par un solide d'ions en solution.

L'utilisation de l'isotherme d'adsorption relatif à un réactif chimique et à une surface homogène fera l'objet d'un troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous tenterons de jeter les bases d'une nouvelle méthode chimique de détermination de surfaces spécifiques : l'adsorbographie.

CHAPITRE I

DETERMINATION DES SURFACES SPECIFIQUES

I - GENERALITES

I-1 Définition

La surface spécifique S d'un solide est définie comme étant le rapport entre l'aire développée et la masse du solide.

La connaissance de cette grandeur est indispensable pour l'étude des phénomènes, dont les mécanismes d'évolution sont liés à ceux qui prennent naissance à une interface gaz-solide ou liquide-solide.

I-2 Obtention de la valeur de la surface spécifique

La microscopie optique et surtout électronique (8), permet de photographier une coupe du solide et de mesurer la grosseur des particules (grains ou cristallites). Cette méthode ne donne des résultats corrects que dans certaines conditions : homogénéité de la porosité du solide, facilité d'obtention des échantillons, absence de porosité fermée.

Lorsqu'un gaz est en équilibre avec un liquide ou un solide, la densité de la phase gazeuse est toujours plus grande au voisinage immédiat de la surface de séparation. Un tel phénomène est appelé adsorption. Suivant la nature des forces mises en jeu, cette adsorption est dite physique (force d'interaction moléculaire du type Van der Waals) ou chimique (transfert d'électrons entre le solide ou "adsorbant" et le gaz ou "adsorbat").

Il est possible pour certaines valeurs des variables d'état : P, pression de l'adsorbat ; T, température de l'adsorbant ; de recouvrir la surface d'une couche monomoléculaire adsorbée. La connaissance du nombre de ces molécules et de leur encombrement permet de calculer la surface spécifique. L'adsorption physique, présentant l'avantage de ne pas modifier la nature de l'adsorbant, est une méthode de choix pour une telle détermination.

II - ADSORPTION PHYSIQUE

a) Nature du phénomène

L'adsorption physique d'un gaz sur un solide est un phénomène spontané s'accompagnant d'une diminution de l'énergie libre du système. Ce processus, impliquant la diminution du nombre de degrés de liberté des molécules passant de l'état gazeux à l'état adsorbé, provoque une diminution de l'entropie ΔS . De l'équation /1/ :

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad /1/$$

où ΔF = variation de l'énergie libre

ΔH = variation de la chaleur d'adsorption,

on déduit que le phénomène d'adsorption est toujours exothermique. La chaleur d'adsorption est généralement un peu supérieure à celle de condensation lors de l'établissement de la couche monomoléculaire pour l'atteindre lorsque ce phénomène s'accroît et que l'adsorption procède par couches multimoléculaires. Par augmentation de la température T (apport d'énergie thermique) ou par diminution de la pression P (travail fourni par le système), il est possible de désorber le solide.

Le volume de la couche monomoléculaire peut se déduire soit du diagramme d'état de la phase adsorbée, soit de la mesure de la quantité de chaleur mise en jeu. Il est particulièrement intéressant de connaître l'isotherme d'adsorption

$$V = f(P)_t$$

V étant le volume gazeux adsorbé. Il détermine le domaine de pression correspondant à la couche monomoléculaire.

b) Equation de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.) - (1)

Parmi toutes les équations proposées, de la forme $V = f(P)_t$, la plus employée est celle de B.E.T. :

$$V = V_m \frac{c P}{(P_o - P) [1 + (c - 1) P/P_o]} \quad /2/$$

où V est le volume adsorbé à la pression relative P/P_o ,
 P_o la tension de vapeur saturante de l'adsorbat à o la température considérée,
 V_m le volume de gaz correspondant à la couche monomoléculaire,
 c constante dépendant de la chaleur d'adsorption E_1 dans la première couche et de la chaleur de liquéfaction E_L de l'adsorbat ($c = e^{(E_1 - E_L)/RT}$).

A l'aide de la transformée linéaire de l'équation /2/ :

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{P}{P_o} \quad /3/$$

le volume V_m et la constante c se calculent directement connaissant la pente et l'ordonnée à l'origine.

Dans la majorité des cas, la transformée linéaire passant très près de l'origine, il est possible de négliger 1 devant c .
 V_m est alors inversement proportionnel à la pente.

La surface S_T recouverte par l'adsorbat se déduit de la relation :

$$S_T = \sigma_m \frac{V_m}{V_o} N \quad /4/$$

où σ_m = aire moyenne occupée par une molécule à l'état adsorbé,
 N le nombre d'Avogadro,
 V_o le volume moléculaire.

La surface spécifique est définie en ramenant S_T à l'unité de masse de l'adsorbant :

$$S = S_T / q \quad /5/$$

où q est le poids de l'adsorbant.

Le domaine de validité de /3/ est limité à des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35. Pour P/P_o inférieur à 0,05, il n'est pas tenu compte de l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant ; au-delà de P/P_o égal à 0,35, les forces d'interaction surface-molécules adsorbées sont négligeables et le phénomène d'adsorption est très voisin de celui de condensation.

Plusieurs auteurs (4, 43, 44) contestent que la chaleur d'adsorption E_1 soit constante lors de l'établissement de la couche monomoléculaire et refusent de négliger les interactions molécules-molécules. Cela les a conduit à rechercher une forme généralisée de l'équation B. E. T. La manipulation d'une telle équation, de la forme :

$$V = \frac{\sum_{m=1}^n \sum_{i=1}^m v_i \prod_{j=1}^m c_j x^m}{1 - \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^m c_j x^m} \quad /6/$$

n'est pas possible étant donné le grand nombre de paramètres à déterminer : n (nombre de couches), $v_1 \dots v_m$ (capacité de la m^e couche), $c_1 \dots c_n$ (coefficients d'adsorption).

COMPANER et MEDEMA (18) ont ainsi voulu étendre le domaine d'utilisation de l'équation /3/ aux hautes pressions, sans arriver pour autant à un résultat satisfaisant. Ils concluent qu'une théorie de l'adsorption ne peut pas être considérée comme complète sans inclure l'aspect thermodynamique de l'adsorption.

Malgré ces imperfections, l'équation B.E.T. rend bien compte des phénomènes. En restant dans le domaine défini précédemment, les valeurs obtenues pour les surfaces spécifiques permettent au chercheur de connaître les propriétés superficielles du solide sans pour autant tenir ces valeurs pour rigoureuses.

Compte tenu de leur simplicité, les méthodes volumétriques sont largement utilisées. Dès qu'il s'agit de suivre l'évolution d'une surface en fonction de différents traitements (déshydratation, décomposition, frittage, ...), les méthodes pondérales permettent d'effectuer la mesure d'adsorption à toutes les étapes de la transformation.

A tout établissement d'une isotherme d'adsorption une préparation de la surface est indispensable. Un dégazage préalable, par pompage et souvent élévation simultanée de température, doit éliminer les molécules adsorbées à la surface.

II-1 Méthode volumétrique

Elle est caractérisée par la mesure volume-pression permettant de tracer l'isotherme d'adsorption ou de désorption dans un système statique. Le nombre n de molécules adsorbées est déterminé par détente d'un volume V_1 de gaz à la pression P_1 et à la température T_1 , dans un volume V_2 contenant l'échantillon solide à la température T_2 . L'équilibre est atteint pour une pression P_2 .

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} - \left(\frac{P_2 V_1}{RT_2} + \frac{P_2 V_2}{RT_2} \right) \quad /7/$$

La détermination précise de n dépend de la connaissance précise de "l'espace mort", c'est-à-dire l'espace entourant les particules d'adsorbant. Son évaluation se fait généralement en mesurant l'expansion d'une certaine quantité d'hélium, dont l'adsorption est comptée comme négligeable sauf à très basse température.

Suivant la précision désirée, plusieurs méthodes peuvent être utilisées :

II-1-1 Détermination de plusieurs points de l'isotherme

Les divers points de l'isotherme sont obtenus par détente successive d'un volume connu de gaz. Par le tracé graphique de la transformée linéaire, minimisant les erreurs expérimentales (9), il est possible de déduire rapidement pente et ordonnée à l'origine.

La représentation complète de l'isotherme est cependant longue et fastidieuse et nécessite beaucoup de soins de la part de l'opérateur.

II-1-2 Détermination d'un seul point d'équilibre

Cette méthode utilisée en premier par B.E.T. a été améliorée par HALASZ et SCHAY (45). Ces derniers écrivent l'équation /2/ sous la forme :

$$V_m = V (1 - P/P_o) \left[1 + \frac{1 - P/P_o}{c P/P_o} \right] \quad /8/$$

Lorsque $c = 1$, l'équation se réduit à

$$V_m = V (1 - P/P_o) \quad /9/$$

Par cette méthode, on détermine une valeur approchée de V_m qui est alors multipliée par un facteur correctif trouvé expérimentalement.

Cette méthode est rapide mais suppose la connaissance préalable de c .

II-1-2-1 A volume constant

KATZ (6) mesure la pression initiale et finale (avant et après adsorption) en maintenant le volume constant et en déduit V_m . Le calcul de la surface spécifique suppose l'étalonnage préalable de l'appareillage. En outre, on doit opérer à des pressions relatives assez élevées pour réduire les risques d'erreurs pouvant résulter d'une valeur c trop faible

II-1 -2-2 En opérant à débit constant et pression variable

INNES (57) constate que les résultats obtenus présentent un écart de 5% par rapport à ceux de B. E. T. On admet, au cours de l'introduction progressive de la vapeur, que l'équilibre du système est atteint quasi instantanément. L'enregistrement du débit différentiel (débit d'entrée moins débit de sortie) permet par intégration de connaître la quantité adsorbée sur l'échantillon.

II-1 -2-3 En travaillant à pression constante :

On mesure la diminution de volume. Malgré la connaissance immédiate du volume adsorbé, cette méthode oblige l'opérateur à réajuster la pression au cours de l'adsorption.

II-1-3 Appareillage

Schématiquement l'appareil de mesure B. E. T. comprend trois parties principales :

- une ampoule de réaction contenant la substance à étudier,
- une burette à gaz,
- un manomètre.

La littérature (22) sur la description de l'appareillage est riche. Beaucoup d'auteurs, tels ROUQUEROL et IMELIK (17), KRIEGER (58)..., se sont efforcés d'améliorer et de perfectionner l'appareillage, conduisant à des expérimentations plus simples et plus précises.

II-1-4 Adsorbats

La diversité des adsorbats utilisés n'est limitée que par la grosseur des molécules, leur polarité ou leur point d'ébullition. Les plus souvent mis en oeuvre sont : l'azote, l'oxyde de carbone, le gaz carbonique, l'argon, le krypton...

II-1-5 Possibilités et limites

Pour de faibles surfaces, la précision des mesures est médiocre. Malgré le succès dû à l'emploi du butane normal à -116°C , de l'éthylène à -183°C ou du Krypton à -195°C , la quantité d'adsorbat doit être assez importante.

II-2 Méthodes pondérales

La quantité d'adsorbat correspondant à la couche monomoléculaire est déterminée cette fois par une variation de poids décelée par une balance de précision.

Dans la balance MAC BAIN et BAKR (59), on suit l'allongement d'un ressort spiral auquel est suspendu une nacelle contenant l'échantillon.

Les balances sous vide à fléau (UGINE-EYRAUD (32) SARTORIUS (34)) se sont montrées particulièrement adaptées pour ce genre d'études. Leurs principales performances (bonne sensibilité, charge importante, rééquilibrage automatique, ...) les font très souvent préférer à celles du type Mac Bain.

L'inconvénient majeur des méthodes pondérales est la mauvaise conductibilité thermique (particulièrement aux très basses pressions et aux basses températures) entre la nacelle et le cryostat.

Conclusion

Nous pouvons juger satisfaisant l'équation B.E.T. Il convient cependant, chaque fois qu'il est nécessaire de connaître la surface spécifique avec précision, comme le soulignent ROUQUEROL et IMELIK (17) :

- de faire de nombreuses mesures correspondant à une faible augmentation de la pression relative
- de commencer à des pressions relatives d'autant plus basses que le solide contient de plus petits pores, afin d'éviter la condensation capillaire
- de suivre la valeur du terme $V(P_0 - P)$
- de calculer la pente et l'ordonnée à l'origine de la transformée linéaire B.E.T. passant par deux points suffisamment distants pour réduire l'erreur expérimentale.

II-3 Méthodes par "chromatographie en phase gazeuse"

Ces méthodes sont de deux types.

II-3 -1 La méthode NELSEN-EGGERSTEN (42)

Perfectionnée par de nombreux auteurs (25, 26), elle consiste à faire passer un mélange connu d'azote et d'hélium dans la branche de référence d'un détecteur, puis à travers un tube en U contenant l'échantillon solide et finalement dans le circuit de mesure. Quand l'échantillon est refroidi à l'azote liquide, le mélange s'appauvrit en azote. Par chauffage, il y a enrichissement du mélange en azote. Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont représentés par des pics égaux et opposés sur l'enregistrement du courant de déséquilibre du pont de Weastone du détecteur. La mesure des surfaces des pics permet alors d'atteindre la quantité d'azote adsorbée.

La mesure de la surface spécifique, à partir de ces résultats, peut être faite par la méthode à un point. La détermination de l'isotherme nécessite par contre soit une variation de composition du gaz, la pression du mélange gazeux étant maintenue constante (42) soit une variation de la pression du mélange gazeux dont la composition est maintenue fixe (25).

II-3 -2 La méthode à débit constant

Elle a été largement utilisée (20, 27, 28, 31, 51). Elle consiste à saturer une colonne d'adsorbant avec une vapeur adsorbable par l'intermédiaire d'un gaz vecteur inerte. Le gaz adsorbé est alors élué par le gaz vecteur seul. De l'analyse de l'effluent de gaz par les méthodes habituelles, il est possible de calculer l'isotherme d'adsorption.

Ces deux techniques complémentaires l'une de l'autre, ont des intérêts multiples. Elles allient la vitesse, la simplicité, à une mesure automatique et ne nécessitent que de faibles quantités d'échantillons. Cependant elles conduisent à un appareillage coûteux, tel qu'un chromatographe. Ces deux méthodes ne fournissent que des mesures relatives.

II-4 Méthodes calorimétriques

II-4 -1 Méthode de JURA et HARKINS (2, 3)

La quantité de chaleur dégagée pendant l'immersion d'une poudre dans un liquide est directement proportionnelle à la surface humidifiée. La méthode calorimétrique permet donc d'obtenir d'une façon simple la valeur de la surface spécifique. HARKINS et JURA éliminent les effets d'interaction solide-liquide en saturant préalablement l'adsorbat par un film mince de liquide.

La surface du solide est donnée par l'expression :

$$S = 4.185 \cdot 10^7 \frac{H_{E(\text{sel})}}{h_L} \quad /10/$$

où $H_{E(\text{sel})}$ représente la chaleur d'immersion de la poudre saturée de vapeur et h_L l'énergie totale de la surface du liquide. Dans le calcul de S , il y a lieu de tenir compte d'un facteur correctif dépendant de l'épaisseur du film adsorbé.

II-4 -2 Méthode CALVET (52)

Elle consiste à placer à l'intérieur d'un micro-calorimètre deux cellules contenant l'une l'adsorbat sous forme liquide, l'autre l'adsorbant. En reliant les deux cellules, le liquide s'évapore et sa vapeur est adsorbée. Ce phénomène doit être assez lent pour que l'adsorbant se recouvre uniformément d'un film. Le diagramme obtenu (cal/mol en fonction du temps) présente à un moment précis un changement de pente, correspondant d'après l'auteur à la formation de la couche monomoléculaire. On peut déduire la surface spécifique de l'adsorbat de la pesée précise, avant et après adsorption, du liquide contenu dans la cellule.

Il existe plusieurs inconvénients majeurs à la méthode.

1°) l'adsorption doit être menée lentement.

2°) la pesée indépendante est une très grave sujétion.

3°) l'établissement de la couche monomoléculaire d'eau ne correspond certainement pas à la variation du débit thermique des cellules. Des travaux récents montrent que l'énergie d'adsorption de l'eau varie de façon importante au cours de l'établissement de la première couche.

III - MESURE DES SURFACES PAR PERMEAMETRIE

CARMAN (64) a montré qu'il était possible d'atteindre la valeur de la surface spécifique d'une paroi poreuse à partir de l'équation de KOZENY. Cette méthode de mesure a été étudiée ultérieurement (65, 66, 67) et se trouve maintenant acceptée et largement utilisée et ce d'autant plus qu'elle est facilement mise en oeuvre.

III-1 Equation de KOZENY (68)

La perméabilité K_T d'un gaz permanent vis à vis d'un corps poreux se définit comme le rapport du débit massique à la différence de pression entre les deux faces du matériau :

$$K_T = G / \Delta P \quad /11/$$

Dans un domaine de pression "intermédiaire", SAMOSHIMA (69) a proposé une équation générale résultant de la combinaison linéaire des lois de Poiseuille et Knudsen :

$$K_T = \frac{B_o}{\eta} \bar{P} + \frac{4}{3} K_o \bar{v} \quad /12/$$

où B_o = coefficient de perméabilité pour l'écoulement visqueux

η = viscosité

K_o = coefficient de perméabilité pour l'écoulement de Knudsen

$\bar{v}$ = vitesse moléculaire moyenne due à l'agitation thermique.

L'équation de KOZENY permet d'expliquer les coefficients B_o et K_o :

$$B_o = \frac{\epsilon^3}{5 S^2 (1 - \epsilon)^2} \quad /13/$$

$$K_o = \frac{0,45 \epsilon^2}{S (1 - \epsilon)} \quad /14/$$

où ϵ est la porosité (rapport du volume vide au volume apparent total).

En portant K_T en fonction de P , il est possible de déterminer B_o et K_o et par suite la valeur de S à partir de /13/ et /14/.

III-2 Avantages et inconvénients de la méthode

III-2 -1 Ses limites

La perméamétrie ne peut être appliquée qu'à des solides très particuliers, permettant de tailler des échantillons de forme convenable. La texture de pore doit être suffisamment désordonnée et uniforme pour que l'équation de Kozeny soit valable.

Si l'on désire étudier des poudres, la compression préalable est nécessaire. Une séparation préalable en une fraction "grossière" et une fraction "fine" est souvent recommandée. Le corps poreux doit se présenter sous forme uniforme et tassée avec soin. Pour des particules de taille inférieure à 5μ l'agrégation due aux forces de surface devient prépondérante.

La méthode de perméamétrie ne mesure que la surface utilisable pour l'écoulement et ceci devient un inconvénient dans le cas où les particules présentent une porosité fermée.

III-2 -2 Ses avantages

Un perméamètre est un appareil simple et peu coûteux dont la manipulation est aisée. Un tel dispositif sera préféré à une unité d'adsorption pour des mesures de routine où la simplicité est de règle. D'autre part dans le cas de particules assez grosses, l'adsorption d'azote n'est guère appréciable alors que la perméamétrie peut donner des résultats significatifs.

III-2 -3 Ses inconvénients

Comme le montre l'équation /12/, la perméabilité dépend de deux termes dont l'importance n'est pas toujours identique. De ce fait la précision expérimentale n'est pas la même sur la détermination de B_o et K_o . En outre l'obtention d'une courbe de K en fonction de P nécessite un appareil soigné et plusieurs expériences

sont nécessaires pour chaque valeur de S . Ce sont des facteurs qui militent contre les principaux avantages de la méthode de perméamétrie.

III-3 Conclusion

Cette méthode est utilisée d'une façon industrielle pour :

- mesurer la surface spécifique des ciments en caractérisant la grandeur de la surface externe des particules, seule importante pour la "prise".
- mesurer la surface des fibres textiles (en général très faible et impossible à déterminer par adsorption).

IV - Conclusion

Pour la détermination des surfaces spécifiques, le choix d'une méthode dépend de la nature du solide, de la précision désirée et de la rapidité d'obtention. La méthode B. E. T. reste la plus universelle et l'on se réfère à elle dans tous les cas litigieux. Il faut noter que la perméamétrie et la microscopie électronique fournissent des valeurs plus significatives dans le cas de grosses particules dont la porosité interne peut être négligée. De même que les méthodes chromatographiques, la perméamétrie se prête aux manipulations de routine.

Dans certains cas, l'expérimentateur ne s'intéresse pas à la surface totale du solide mais plutôt aux propriétés chimiques superficielles. Il lui faudra faire appel à d'autres méthodes qui mettent en jeu un échange d'électrons entre adsorbat et adsorbant.

CHAPITRE II

DETERMINATION DE LA REACTIVITE CHIMIQUE

SUPERFICIELLE DES SOLIDES

La surface d'un solide est considérée comme une discontinuité dans la périodicité du réseau. Du fait de l'existence à ce niveau de certains défauts (lacunes électroniques, changement de structure, ...), il en résulte des propriétés différentes de celles du matériau.

Dans tous les cas les atomes superficiels présentent à des degrés divers des valences disponibles qui peuvent être satisfaites par l'apport d'ions extérieurs. Cette adsorption des ions par les solides joue un rôle essentiel dans la catalyse chimique hétérogène (73) (74) (75). Les études ont porté sur l'adsorption des corps gazeux et des corps dissous.

Il existe deux modes d'adsorption :

- l'adsorption physique où les liaisons sont du type de VAN DER WAALS. On rencontre fréquemment ce cas dans l'adsorption gazeuse (76) (77) (78). L'énergie mise en jeu est de l'ordre de quelques kilocalories/mole.
- l'adsorption chimique avec deux sortes de liaisons principales :
 - a) la liaison de coordinance qui est la mise en commun de deux électrons entre deux éléments. L'acidité de Lewis de certains

catalyseurs est un exemple de ce mode de liaison (11) (31) (73) (79) (80).

- b) la liaison d'électrovalence due à l'attraction électrostatique entre des ions chargés ou des groupements polarisables. Dans cette catégorie, nous trouvons par exemple l'acidité protonique (11) (31) (81) et les échanges d'ions (82).

Dans le cas de l'adsorption chimique, l'effet thermique est comparable à l'énergie des réactions chimiques.

Dans la suite de cet exposé nous nous limiterons au problème de la chimisorption sur l'interface solide-liquide de corps en solution.

Mesure de la réactivité chimique

L'immersion d'un solide dans une solution provoque l'adsorption soit du solvant (83), soit d'un ou de plusieurs solutés (79) (84) (85) (86) (39), soit simultanément du solvant et du soluté (83). L'adsorption de ces composés peut être compétitive (78).

En pratique, le cas le plus intéressant est celui de l'adsorption d'un corps dissous. Notons que dans un solvant donné, la mise en suspension d'un solide peut engendrer la dissolution des ions superficiels. Cette propriété est utilisée dans la régénération des catalyseurs et des résines échangeuses d'ions.

La détermination des quantités d'ions adsorbés est la plupart du temps réalisée par analyse chimique de la solution avant et après contact avec le solide. Dans le cas le plus simple où le solide, à l'état divisé mais n'ayant pas le caractère d'une "gelée", n'adsorbe qu'un seul ion de la solution, des isothermes d'adsorption peuvent être construits. D'après ces courbes, il est possible de déterminer le type de réaction intervenant dans ce processus ainsi que la capacité d'adsorption. La capacité d'adsorption est définie comme la quantité maximum d'ions adsorbés.

I - NATURE DES REACTIONS ENTRE LE SOLIDE ET UN ION EN SOLUTION

Lorsque la surface du solide est homogène et l'énergie de chimisorption constante, le phénomène d'adsorption d'un ion en solution obéit à la loi de LANGMUIR (86) (78). Cette relation, applicable aux systèmes hétérogènes, est analogue à la loi d'action de masse. Elle est de la forme :

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad /15/$$

$$K = A e^{Q/RT} \quad /16/$$

θ est le degré de recouvrement de la surface par les ions de la solution

c est la concentration à l'équilibre de l'ion dans la solution

K représente la constante d'équilibre du système.

Si la surface est hétérogène, ce qui est en pratique le cas le plus fréquent, les réactions en jeu ne sont pas justiciables de la loi d'action de masse. La relation entre le taux de recouvrement de la surface et la concentration des ions en solution à l'équilibre dépend alors de la répartition des sites et de leur état énergétique (87) (89). La fraction θ_q des sites d'énergie q recouverte par un ion est donné par :

$$\theta_q = \frac{1}{A/c (e^{-q/RT}) + 1} \quad /17/$$

Le recouvrement total pour la concentration c prend la forme :

$$\theta = \sum_q \theta_q \quad /18/$$

D'après l'interprétation de HASLEY et TAYLOR (88)

$$\theta = \frac{N(q) dq}{A/c e^{-q/RT} + 1} \quad /19/$$

$N(q)$ représente la fonction de distribution des sites.

$$\text{Par définition} \quad \int N(q) dq = 1 \quad /20/$$

Plusieurs cas peuvent se présenter :

- $N(q) = \text{cste.}$

L'intégration de l'équation donnant le recouvrement total conduit à l'équation de TOMPKINS (90) :

$$\theta = A \log Bc \quad /21/$$

- $N(q)$ est une fonction exponentielle de l'énergie : cette hypothèse conduit alors à la relation de FREUNDLICH :

$$\theta = ac^{I/n} \quad /22/$$

Dans ce cas l'énergie est aussi une fonction exponentielle du recouvrement. Le recouvrement limite est donné lorsque l'énergie d'adsorption est nulle.

Les équations de FREUNDLICH et de LANGMUIR rendent compte de la saturation de la surface.

Lorsque plusieurs ions sont susceptibles d'être adsorbés par le solide, des réactions compétitives ont lieu comme dans le cas où un mélange gazeux est en présence d'un solide. Un cation par exemple sera chimisorbé en plus grande quantité si le pH de la solution augmente. La connaissance des constantes qui interviennent dans les équations de chimisorption relatives à chaque ion est nécessaire à la prévision de l'adsorption d'un ion au dépend d'un autre, eu égard aux concentrations respectives de ces ions.

III - APPLICATIONS DE LA CHIMISORPTION D'IONS EN SOLUTIONS AQUEUSES

Les applications sont nombreuses et mises en oeuvre depuis longtemps : échange d'ions, teinture, chromatographie d'adsorption, entraînement des ions par les précipités et adsorbographie.

III-1 Echange d'ions

L'application la plus importante est la purification des eaux au moyen de zéolithes artificielles ou silicates d'alumine sodés. Ces composés adsorbent les métaux lourds en libérant le sodium. Des résines synthétiques telles que les phénoplastes, les aminoplastes ou les résines sulfonées sont douées de propriétés analogues (84) (92) (93).

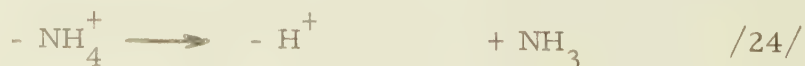
Les échangeurs d'ions sont utilisés aussi en analyse minérale pour la séparation d'ions (Terres rares) (94).

III-2 Chromatographie d'adsorption

Les pouvoirs adsorbants variables d'un solide vis à vis de divers ions peuvent être utilisés pour la séparation de ces ions dans un mélange. La solution passe à travers une colonne renfermant l'adsorbant. Les ions chimisorbés avec la plus grande énergie se fixent d'abord et finalement les ions se séparent en couches successives. La récupération se fait par découpage de la colonne ou par élution à l'aide d'un solvant convenable (40) (56) (60).

III-3 Entraînement des ions par les précipités

Ce phénomène se produit dans la précipitation des hydroxydes par exemple. On remédie à cet inconvénient en précipitant ces composants en présence d'ammoniaque. L'ion ammonium est alors adsorbé préférentiellement en raison de sa forte concentration et peut être ultérieurement dissocié par calcination (47) (48) (49) (50), selon la réaction :



III-4 Teinture

Les propriétés adsorbantes des hydroxydes métalliques trouvent une importante application en teinture dans l'opération dénommée "mordantage". Ces hydroxydes préalablement fixés sur la fibre textile chimisorbent à leur tour les colorants grâce à leurs fonctions acides ou basiques (46).

III-5 "Adsorbographie"

L'adsorbographie consiste à la mesure de la surface spécifique d'un solide par adsorption chimique de réactifs convenables (12).

Des essais ont déjà été effectués en vue de permettre une telle détermination (72), en particulier des auteurs ont utilisé l'adsorption d'acide laurique ou d'eau sur des oxydes métalliques (61) (62). Une condition nécessaire pour obtenir des mesures comparatives entre plusieurs échantillons est l'identité de la structure superficielle des solides (centres actifs de même nature et de même encombrement). Si cette condition est satisfaite, la quantité d'ions chimisorbés par unité de poids du solide est proportionnelle à la surface spécifique. Si les échantillons ont des structures superficielles différentes, l'adsorption est proportionnelle au nombre de centres actifs (16) (19).

Rappelons que l'adsorbographie consiste à déposer une goutte de solution très concentrée de réactifs sur le solide. L'élution avec le solvant aggrandit la tache de réactif jusqu'à ce que toute la quantité disponible se soit fixée sur le solide. La dimension de la tache ne varie alors pratiquement plus. Il est évident que cette technique n'est valable que si le complexe solide-réactif est très peu dissocié. Dans le cas contraire le réactif continue à être entraîné par le solvant.

La surface spécifique du solide est déduite des mesures du volume de la tache du réactif, de la quantité de réactif déposé et de la densité apparente du solide. Ainsi que nous l'avons indiqué, la présence d'impuretés chimisorbées sur le solide (ions Na^+ par exemple) peut contrarier l'adsorption préférentielle du réactif.

CHAPITRE III

APPLICATIONS DE LA CHIMISORPTION A LA DETERMINATION DES SURFACES SPECIFIQUES

La mesure des surfaces spécifiques de solides fait généralement appel à des techniques longues et délicates, basées soit sur l'interprétation de l'isotherme d'adsorption physique selon le principe B.E.T., soit sur la mesure calorimétrique de chaleur de condensation. Il est également possible de mettre en oeuvre les propriétés chimiques superficielles du solide divisé, réactivité et surface étant liées. La détermination de la surface spécifique se réduit au dosage d'un réactif.

GILES et Collaborateurs (72) font l'étude de la relation entre les mécanismes d'adsorption des solutés à la surface des solides et les types d'isothermes d'adsorption obtenus. A partir d'un système de classification de tous les isothermes d'adsorption en solution, ils suggèrent comment on peut envisager les mécanismes d'adsorption, obtenir une information, eu égard à la nature physique du soluté et à la surface de l'adsorbant mesurer la surface spécifique de l'adsorbant.

BARTELLE et DONAHUE (7) proposent d'étendre l'équation de B.E.T. aux phénomènes d'adsorption en solution.

L'équation proposée est de la forme :

$$\frac{C}{\left(\frac{x}{p}\right) (C_o - C)} = \frac{1}{\left(\frac{x}{p}\right)_m^k} + \frac{k-1}{\left(\frac{x}{p}\right)_m} \frac{C}{C_o} \quad /25/$$

avec C_o = concentration initiale de l'adsorbant

C = concentration finale

$\frac{x}{p}$ = nombre de m-moles adsorbées par gramme d'adsorbant

k = constante rapportée à la chaleur d'adsorption.

La surface spécifique est alors une fonction de $\left(\frac{x}{p}\right)_m$, représentant le nombre apparent de moles d'adsorbant par gramme d'adsorbant dans une couche monomoléculaire.

La mesure de la surface spécifique d'un solide revient alors soit à un tracé complet de l'isotherme, soit à une mesure comparative par rapport à un étalon de même espèce.

Cette méthode se prête à la mise en oeuvre d'adsorbats faciles à doser, par exemple :

- l'eau, dosée par la méthode de Karl FISCHER (7)
- les acides gras, dosés par interférométrie (5)
- les colorants, dosés par colorimétrie (30).

La seconde méthode, basée sur une mesure comparative, permet une exécution rapide. Elle nécessite l'emploi de conditions bien précises telles que le travail dans la zone linéaire de l'isotherme. L'emploi de composés marqués atténue les risques d'erreurs (37) (38) (41). La quantité fixée peut être déterminée par mesure de l'activité :

- soit du solide lui-même
- soit de la solution radioactive, avant et après adsorption (53)

La détermination complète de l'isotherme d'adsorption d'un solide, dont on connaît la surface spécifique, permet la détermination de la surface d'encombrement de l'adsorbant utilisé. C'est ainsi qu'avant la mise en oeuvre de l'adsorbographie, nous avons voulu connaître ce paramètre déterminant des mesures.

I - ADSORBANTS UTILISES

- I-1 - Une "alumine Degussa", provenant de l'hydrolyse du chlorure d'aluminium (63), composée de grains parfaitement sphériques (diamètre moyen 300 Å), de structure θ , de surface spécifique 50 m²/g (B.E.T.).
- I-2 - Une "alumine Fluka", de chromatographie, obtenue d'après le procédé BAYER (24), de structure γ avec un peu d'alumine de structure χ . Sa surface spécifique est de 150 m²/g (B.E.T.).
- I-3 - Une "alumine Camag" de chromatographie, obtenue d'après le procédé Bayer, de structure γ et χ . La surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. a pour valeur 230 m²/g. Cette alumine mise en suspension aqueuse donne un pH de 9,4. La teneur en Na₂O est de 0,13 %.

Etant donné les réactions compétitives dues à la présence d'ions Na⁺, nous nous sommes efforcés d'éliminer ces ions en les échangeant par des ions H⁺, en traitant cette alumine par l'acide acétique.

La méthode par échange d'ions sur colonne étant lente, nous avons opéré différemment. Deux grammes d'alumine sont mis en suspension dans de l'eau distillée. Sous agitation, on introduit lentement une solution d'acide acétique jusqu'à l'obtention d'un pH de 5,5 stable, cette mesure étant faite à l'aide d'un pHmètre muni d'une électrode de verre et d'une électrode au calomel. L'alumine est alors filtrée et lavée à l'eau distillée jusqu'à neutralité du filtrat. L'alumine est ensuite séchée à 100 - 110° pendant 15 heures.

II - METHODE ET RESULTATS

La détermination des quantités de molécules adsorbées de colorant (Rouge acide 27, se reporter au chapitre IV) a été réalisée par analyse spectrophotométrique de solutions avant et après contact avec ces aluminés, à une longueur d'onde de 525 m μ .

Les résultats portant sur les deux premières aluminés sont consignés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau 1

Al₂O₃ θ (50 m²/g) (Figure 1 - Courbe A)

D.O. spectro avant	0,069	0,1385	0,277	0,554	1,108
C avant adsorption	0,025 %	0,05 %	0,1 %	0,2 %	0,4 %
D.O. spectro après	0,0425	0,109	0,248	0,524	1,078
C après adsorption	0,0154 %	0,0394 %	0,0895 %	0,189 %	0,389
A mg/g	24	26,5	26,3	27,5	27,5

Tableau 2

Al₂O₃ de chromatographie (150 m²/g) (Figure 1 - Courbe B)

D.O. spectro avant	0,069	0,1385	0,277	0,554	1,108
C avant adsorption	0,025 %	0,05 %	0,1 %	0,2 %	0,4 %
D.O. spectro après	0,21	0,086	0,22	0,495	1,05
C après adsorption	0,0076 %	0,03 %	0,0795 %	0,179 %	0,379
A mg/g	43,5	50,0	51,3	52,5	52,5

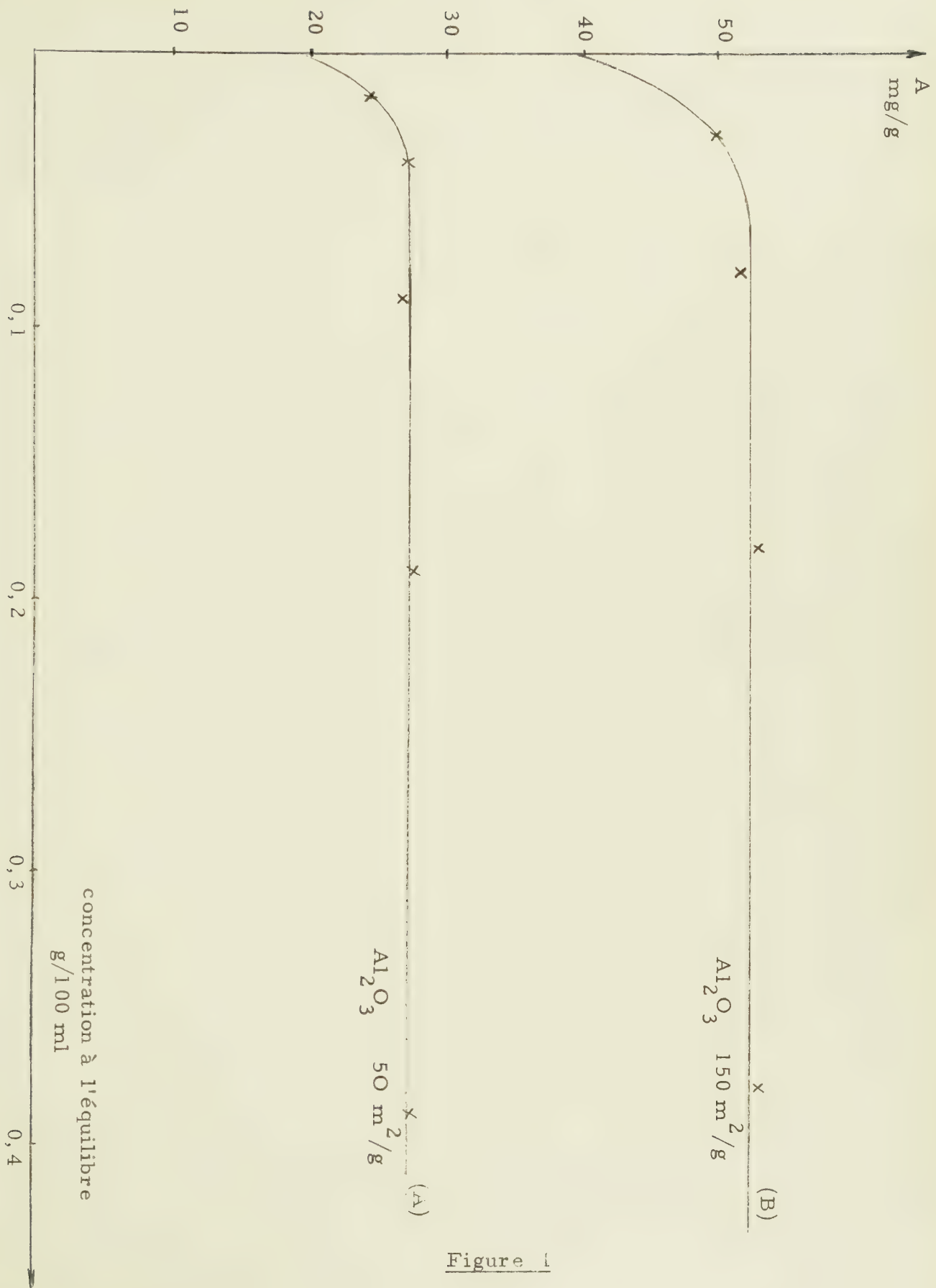


Figure 1

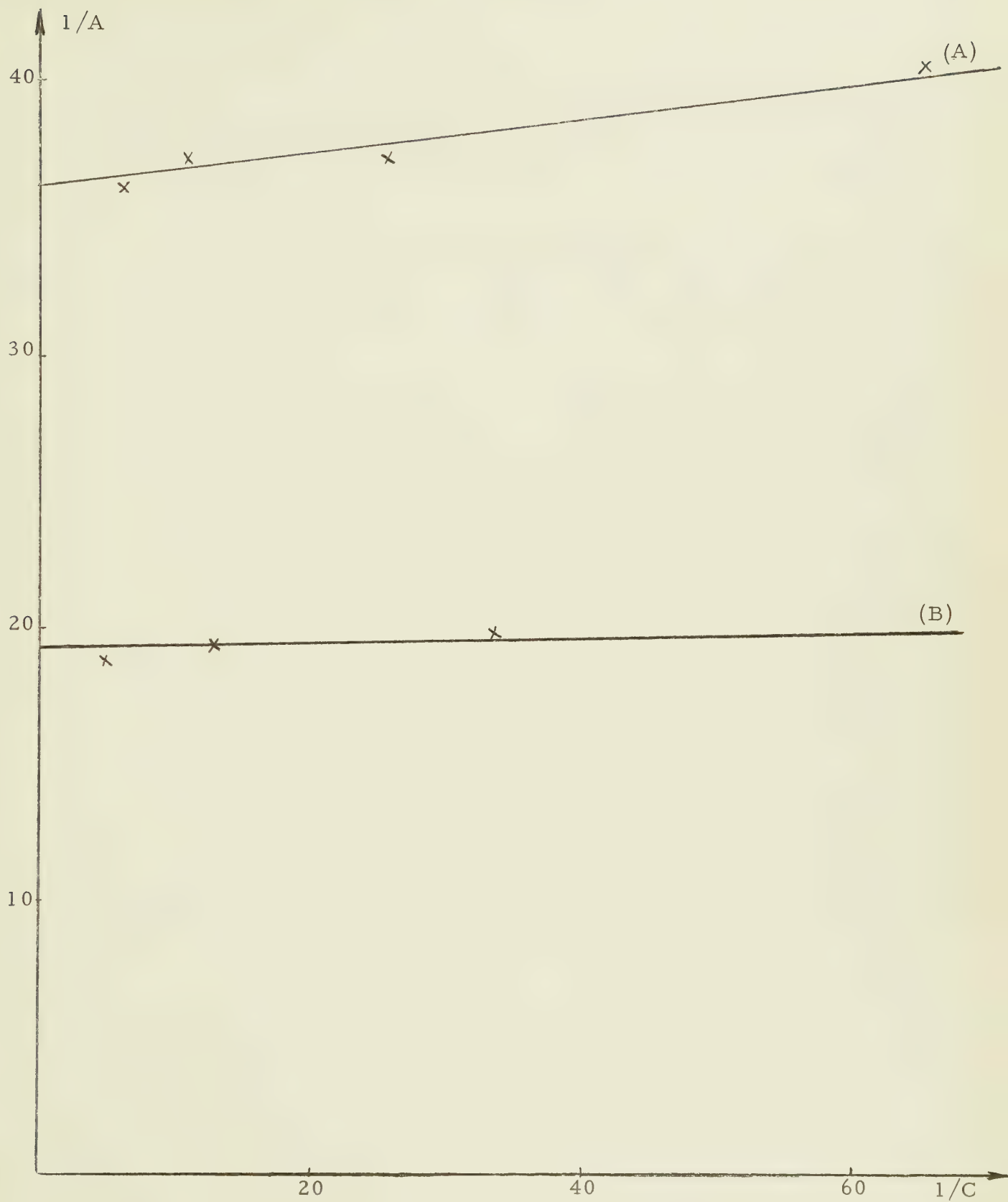


Figure 2

La représentation graphique de ces deux isothermes (figure 1) illustre les caractéristiques générales des isothermes d'adsorption, c'est-à-dire une montée brusque et un palier. Habituellement une telle courbe caractérise une adsorption par couche monomoléculaire (théorie de Langmuir).

En reprenant la classification de GILES et Collaborateurs (72), ces deux isothermes sont du type H dans lequel le soluté a une très grande affinité pour l'adsorbant. En solution diluée, il est "complètement adsorbé" à la précision près de l'analyse des quantités restant en solution.

Si nous traçons l'isotherme de Langmuir correspondant à l'isotherme obtenu, en portant $1/A$ en fonction de $1/c$ (figure 2), nous obtenons une droite dont l'ordonnée à l'origine fournit théoriquement le poids de la couche monomoléculaire, soit ici :

pour l'alumine θ	: 27 mg/g
pour l'alumine de chromatographie	: 51,3 mg/g

La surface occupée alors par une molécule de colorant sera :

pour l'alumine θ	: $185 \text{ \AA}^2$
pour l'alumine de chromatographie	: $290 \text{ \AA}^2$

Ces valeurs sont à rapprocher des résultats trouvés par LENOIR (16) sur l'encombrement moléculaire de l'eau et du cuivre.

Pour l'alumine $230 \text{ m}^2/\text{g}$, la détermination complète de l'isotherme n'a pas été entreprise. En opérant à une concentration à l'équilibre d'environ $0,2 \text{ g/ml}$ de colorant, la surface d'encombrement pour une molécule de colorant a été trouvée de $280 \text{ \AA}^2$.

CHAPITRE IV

ADSORBOGRAPHIE (12)

Nous nous proposons de mettre en oeuvre une technique relevant de la chromatographie solide-liquide ou chromatographie d'adsorption, et de définir quelles conditions doivent être respectées pour que cette technique permette d'accéder à la connaissance de la surface spécifique du solide.

I - RAPPEL DE NOTIONS RELATIVES A LA CHROMATOGRAPHIE D'ADSORPTION

On sait que la chromatographie d'adsorption vise à séparer des solutés, après dépôt de leur solution sur une colonne d'adsorbant solide, par développement ultérieur au moyen d'un solvant convenable, différent ou non de celui de la solution initiale. Le développement peut être poursuivi jusqu'à désorption complète hors de la colonne : on emploie alors le terme d'élution.

La séparation des solutés dépend (40) (54) :

- 1/ de l'équilibre établi à l'interface entre l'adsorbant solide et la solution : le soluté se distribue entre l'adsorbant et le solvant et sera d'autant plus adsorbé que son coefficient de distribution K sera plus élevé,

si on définit :

$$K = \frac{\text{quantité fixée par le solide}}{\text{quantité en solution à l'équilibre}} \quad /26/$$

2/ de la solubilité relative des solutés dans le solvant éluant. Lorsque plusieurs solutés sont en présence, ceux qui sont le plus fortement retenus par l'adsorbant seront les plus difficiles à éluer et resteront dans les bandes supérieures sur la colonne, l'élution s'accomplissant du haut vers le bas. Les positions relatives des solutés à la sortie de la colonne dépendront donc de leur énergie libre d'adsorption et leur taux de passage à la sortie sera fonction de leurs taux respectifs de désorption.

La connaissance des facteurs définis en 1/ et 2/ est liée à celle des isothermes d'adsorption des solutés. Ces isothermes, en chromatographie solide-liquide, sont en règle générale des courbes du type Langmuir, ayant leur concavité tournée vers l'axe des abscisses (Courbe A, figure 3).

Si un tel isotherme renseigne sur les interactions solide-soluté-solvant, il ne permet pas par contre d'accéder, par la méthode que nous proposons, à la connaissance d'une caractéristique propre du solide, telle que sa surface spécifique. Supposons en effet que nous déposions en tête d'une colonne d'adsorbant une certaine quantité du soluté A en solution et que nous fassions un développement par un solvant déterminé. La zone de dépôt se déplace le long de la colonne ; en même temps elle s'élargit et se déforme. En effet si l'on considère sur l'isotherme de la substance A (fig. 3) deux points m_A et m'_A correspondant à deux concentrations de solution à l'équilibre c et c' , telles que $c = 2 c'$, il est clair que $m_A < 2 m'_A$, c'est-à-dire qu'à concentration c une plus grande proportion de soluté reste en solution que pour la concentration c' . Aussi, lorsque dans la zone de départ apparaissent des inégalités de concentration du soluté, imputables à la diffusion ou à un non-équilibre local, les points de concentration maxima se déplaceront plus rapidement que les points de concentration plus faible. Il en résultera un élargissement et une déformation de la zone, au fur et à mesure que progresse le développement. Ainsi lorsque le front de la zone aura atteint l'abscisse x (figure 4 b), le profil de concentration du soluté A en fonction de la distance aura l'allure représentée sur la figure (4 c).

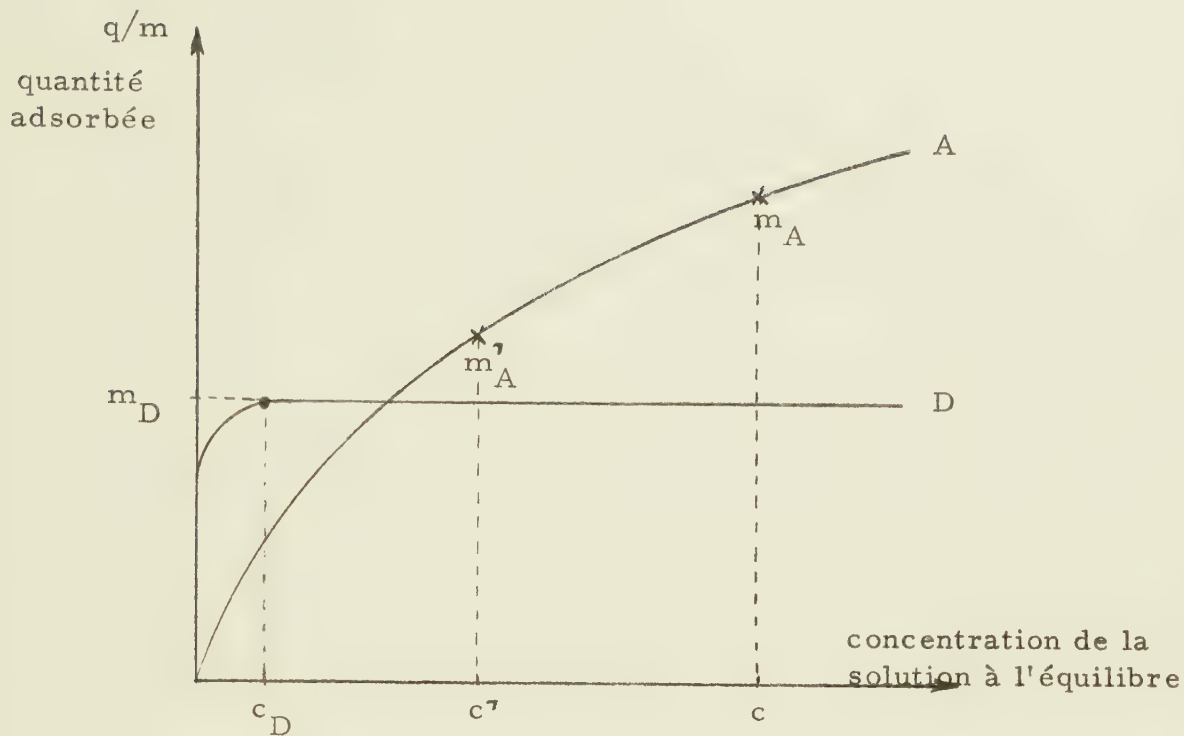


Figure 3

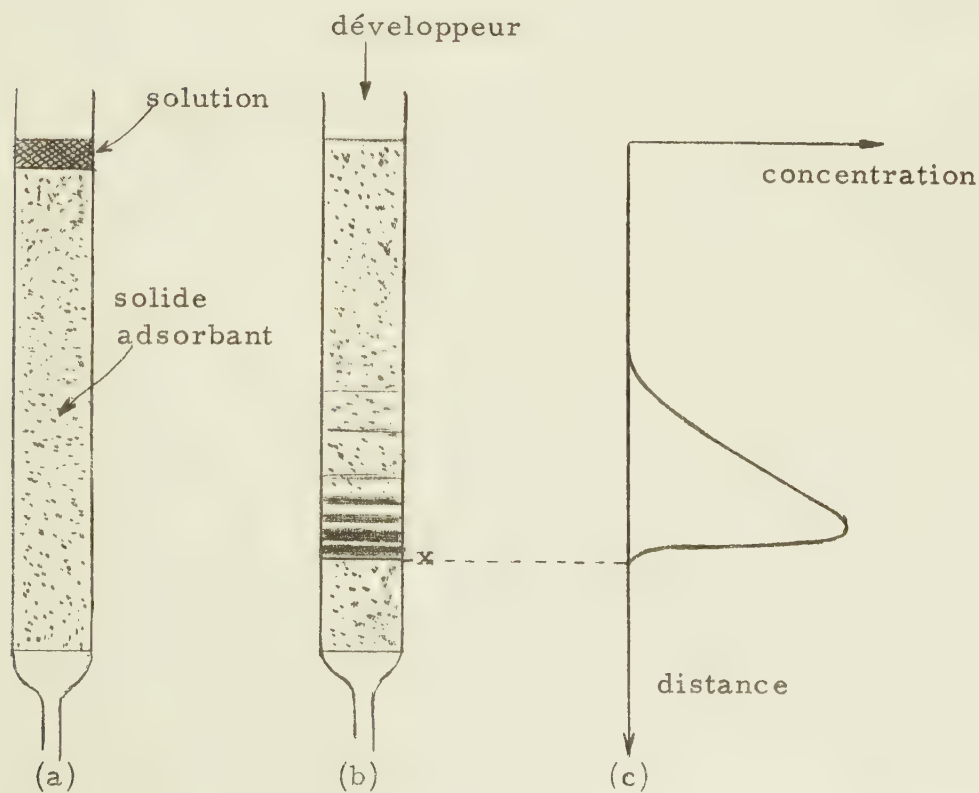


Figure 4

II - CONDITIONS REQUISES POUR L'ADSORBOGRAPHIE

Il est évident qu'un tel profil ne permet pas de déterminer la surface spécifique de l'adsorbant. Il n'en est pas de même si l'isotherme d'adsorption a l'allure de la courbe D (figure 3) qui est encore une isotherme du type Langmuir mais caractérisée par une montée verticale de la courbe dès l'origine et l'existence d'un plateau de saturation où la quantité m_D reste constante lorsque la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre augmente au-delà d'une valeur c_D . Une telle courbe relève du type 1 dans la classification de BRUNAUER et Collaborateurs (70). Elle illustre la prépondérance des interactions solide-soluté par rapport aux interactions solvant-soluté et soluté-soluté, ce qui se traduit :

- par une forte adsorption du soluté sur le solide même à partir de solutions à faible concentration,
- par l'établissement privilégié d'une couche monomoléculaire continue du soluté sur le solide.

Il est donc possible soit de déterminer l'aire d'encombrement d'une molécule de soluté sur un solide de surface spécifique connue, soit de déterminer la surface spécifique d'un solide au moyen d'un soluté dont l'aire d'encombrement sur ce solide est connue.

Ainsi, à condition d'avoir tracé au préalable l'isotherme d'adsorption d'un soluté donné sur un solide, et calculé, à partir de la quantité fixée à saturation, l'aire d'encombrement du soluté sur l'adsorbant, il sera ensuite facile de déterminer la surface spécifique de solides de même type, en employant évidemment le même soluté et le même solvant.

III - TECHNIQUES DE DEVELOPPEMENT

Pour y parvenir on peut procéder de la manière suivante : au sommet d'une colonne remplie d'une façon homogène par le solide à étudier, déposons une quantité de solution présentant une concentration en soluté nettement supérieure à la valeur c_D (figure 5 a). Ajoutons ensuite progressivement le solvant développeur : il se forme à partir du point de dépôt une zone continue où la concentration du soluté sur l'adsorbant aura uniformément la valeur de saturation m_D , à l'exception d'une faible traînée amont correspondant à la partie incurvée de l'isotherme (figure 5 c).

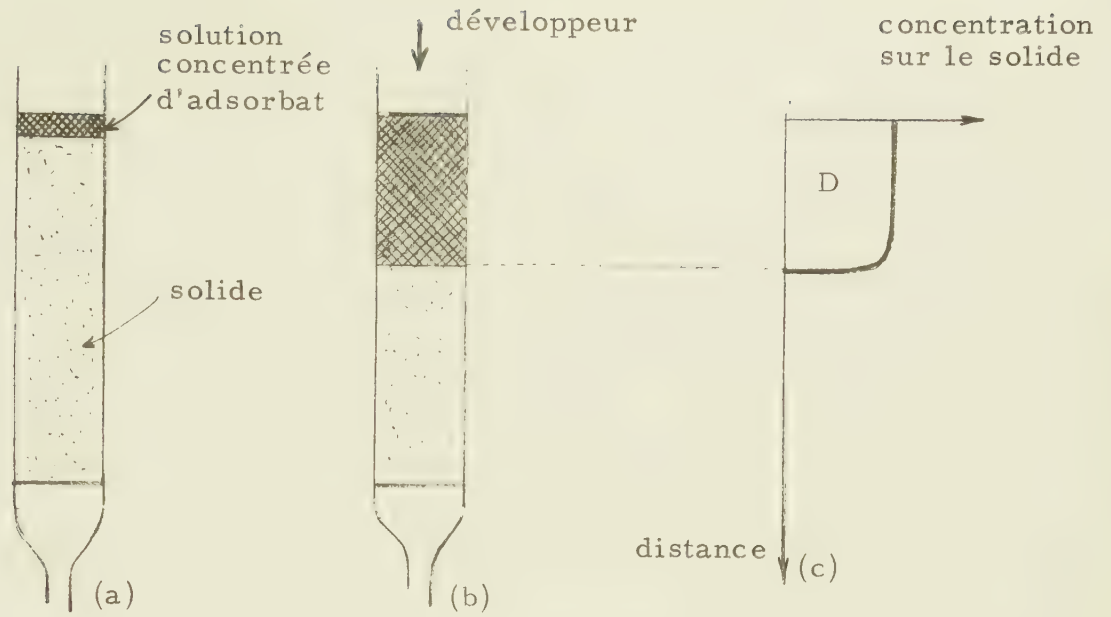


Figure 5

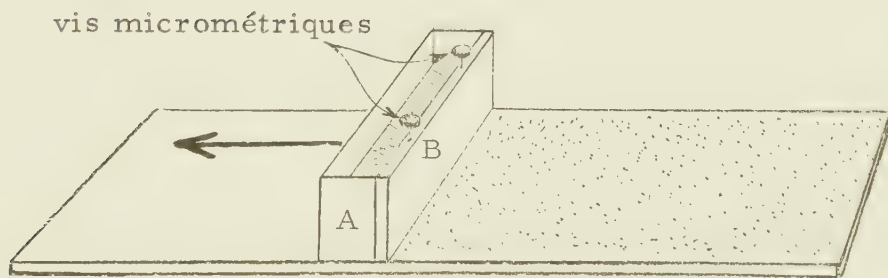


Figure 6

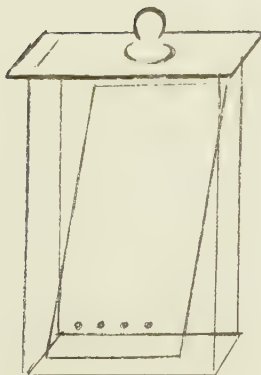


Figure 7

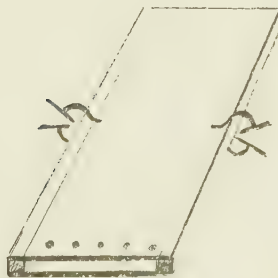


Figure 8



Figure 9

Pour que la formation d'une telle bande continue ait lieu, il faut

- que le soluté ait une grande solubilité d'une part dans le solvant de la solution originale, de manière à s'y trouver à concentration élevée, d'autre part dans le solvant de développement afin que le soluté non fixé par l'adsorbant se dissolve rapidement dans le développeur pur qui migre le long de la colonne. Ces conditions jointes au souci d'éviter un effet parasite de partage, amènent à préférer l'eau pour préparer les solutions initiales de soluté et pour effectuer le développement. Si on utilisait tout autre solvant, on aurait entre ce solvant et la faible quantité d'eau toujours présente à la surface du solide un phénomène de partage du soluté. L'isotherme dans ce cas est linéaire et l'on n'observerait plus le palier de saturation propre à l'isotherme de Langmuir de type 1.
- que l'équilibre de distribution du soluté entre le solide et le solvant soit un phénomène rapide en regard du mouvement du développeur dans la colonne.

Si ces conditions sont remplies, on obtient donc en fin de développement une zone continue D, dont la surface est proportionnelle à la quantité de soluté et inversement proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Il est aisé de passer de la surface au poids de solide correspondant.

Il est plus aisé encore d'opérer par la technique connue sous le nom de chromatographie en couches minces, introduite il y a quelques années, et dont STAHL est l'un des promoteurs (35) les plus connus.

III-1 Adsorbographie en couches minces

III-1 -1 Préparation de la couche mince

Le solide, constitué de grains microporeux, par exemple de l'alumine de chromatographie, est mis sous forme de pâte fluide par addition d'une petite quantité d'eau distillée, et on homogénéise par agitation. Cette pâte fluide est étalée sur plaque de verre en couche régulière. On peut opérer soit à la main, en étalant la couche avec une baguette de verre, soit au moyen d'un appareil, par exemple du type Camag (figure 6).

Ce dispositif, en acier inoxydable, se compose d'un réservoir A rectangulaire solidaire de la platine inférieure et dont la face B est constituée d'une plaquette mobile. Deux vis micrométriques ménagent entre la plaquette B et la plaque de verre un intervalle réglable entre 100 et 300 microns. La plaque de verre étant mise en place sur la plaque horizontale, et la suspension de sonde étant versée dans la chambre A, il suffit de faire glisser la plaque de verre d'un mouvement uniforme pour obtenir une couche homogène. La chromatoplaque ainsi réalisée est ensuite séchée soit à température ambiante soit à l'étuve.

III 1 - 2 Dépôt du soluté - Développement

La plaque est alors prête pour l'essai : à environ deux centimètres d'une des extrémités, on dépose au moyen d'une microsiringue volumétrique du type Hamilton quelques microlitres d'une solution concentrée d'un réactif convenable. La zone de dépôt doit être aussi ponctuelle que possible, de manière à ce que le soluté soit en sursaturation vis à vis de l'adsorbant. De plus le dépôt doit s'étendre à toute l'épaisseur de la couche. On peut satisfaire ces conditions, en formant un petit cratère à l'endroit du dépôt initial, et en prenant soin de déposer la solution par petites fractions, avec séchage intermédiaire.

Afin d'éviter la diffusion transversale et pour conserver à la bande développée une forme géométrique simple, on a intérêt, dans le cas du développement longitudinal ascendant, à tracer sur la couche, au moyen d'une fine pointe sèche, des couloirs étroits et réguliers (figure 9).

Après séchage du spot obtenu, on procède au développement dans une cuve étanche en verre (figure 7), dans laquelle on a versé une petite quantité de solvant développeur, en l'occurrence de l'eau (hauteur d'environ un centimètre). On prend la précaution de saturer au préalable en vapeur d'eau l'atmosphère de la chambre au moyen de bandes en papier appliquées contre les parois, et dont l'extrémité inférieure est immergée dans l'eau. On introduit alors la chromatoplaque dans la chambre, l'extrémité inférieure où se trouvent les taches de dépôt trempant dans la couche d'eau. Le développeur progresse à travers la couche par capillarité. L'excès de réactif déposé se redissout au fur et à mesure que du solvant frais traverse la zone de dépôt initial, et se trouve entraîné dans la migration ascendante du solvant. Il se distribue entre solide et solvant conformément à l'isotherme, jusqu'à épuisement de la solution en soluté. Lorsque tous le soluté a saturé les sites du solide, on peut arrêter le développement et sécher la plaque.

La zone développée a une forme invariable correspondant à celle du profil de concentration représentée à la figure (5 c).

III-2 Variantes

III-2 -1 Le développement de la chromatoplaque peut être effectué selon une technique utilisée en chromatographie en couches minces. Après avoir enlevé une mince bande de solide le long des bords latéraux de la chromatoplaque, on applique sur celle-ci une contre-plaque de verre de même dimension dont les bords latéraux et le bord supérieur sont munis d'un bourrelet d'étanchéité. On délimite ainsi une chambre à faible volume mort (figure 8) qu'il est superflu de saturer au préalable avec la vapeur du solvant. Le développement est réalisé ensuite dans une gouttière métallique, les deux plaques étant maintenues serrées ensemble (35).

III-2,-2 A la place des plaques de verre, on peut réaliser les essais sur des bandelettes de verre étroites de trois centimètres de large ou "chromatostrips" (71). Le développement a lieu dans des tubes de verre, tels que des éprouvettes équipées d'un papier saturateur.

III-2 -3 Développement radial

Ayant préparé une chromatoplaque selon le procédé classique et après avoir déposé une petite quantité de solution concentrée, on peut effectuer le développement en plaçant l'une des extrémités d'une mèche au centre de la tache déposée, l'autre extrémité plongeant dans une réserve d'eau. Par capillarité l'eau se trouve amenée au centre de la tache et par migration radiale assure progressivement le développement. Dans ce cas la zone finale doit être une plage circulaire homogène. Le débit de l'eau est réglé par la grosseur de la mèche et la hauteur de dénivellation entre plaque et réserve d'eau. Un résultat correct n'est obtenu que si on évite au moyen d'une contreplaque, comme en III-2-1, l'évaporation du solvant, c'est-à-dire si on préserve les conditions de l'équilibre de distribution du soluté entre solvant et solide.

IV - DETERMINATION DE LA QUANTITE DE SOLIDE CORRESPONDANT A LA ZONE DEVELOPPEE

Lorsque, par une des techniques que nous venons d'exposer, on a conduit le développement à son terme, il convient d'évaluer la quantité de solide saturé par le soluté. Si le soluté n'est pas lui-même coloré on aura recours à un révélateur approprié. Nous exposerons plus loin deux séries d'essais dans lesquels ont été mis en oeuvre respectivement :

- 1/ un réactif coloré (colorant organique)
- 2/ un réactif minéral non coloré, mais dont la molécule contient un radioélément.

La zone développée étant ainsi délimitée, on pourra - soit récupérer par grattage le solide correspondant et le peser - soit mesurer la surface de la zone développée et en déduire le poids, connaissant le poids de couche déposée par unité de surface, et en admettant que l'épaisseur soit homogène.

Cette deuxième technique s'appliquera en particulier dans le cas d'un adsorbant "consolidé" (produit fritté).

V - MISE EN OEUVRE DE L'ADSORBOGRAPHIE

V-1 Le soluté est un composé organique

De nombreuses études ont été faites sur l'adsorption de composés organiques sur l'alumine (13, 14, 29, 30, 33). Elles mettent en évidence qu'une forte adsorption est favorisée par une polarité élevée, une augmentation du nombre de noyaux aromatiques et l'absence de chélations internes. Ceci suggère que la liaison H peut constituer un facteur important de la liaison de la molécule de soluté sur l'alumine.

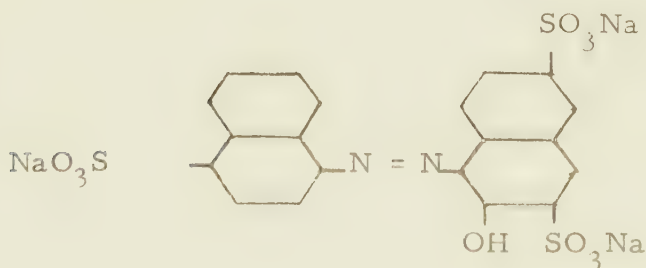
GILES et Collaborateurs (13, 30, 72), en particulier, ont établi les isothermes d'adsorption d'un certain nombre de colorants azoïques plus ou moins sulfonés. Ils ont calculé, au moyen des modèles moléculaires de STUART, les aires d'encombrement stérique des anions étudiés et les ont comparées aux valeurs expérimentales trouvées.

Cette confrontation et l'interprétation des isothermes leur permettent de supposer que les colorants monosulfonés peuvent s'agglomérer sous forme de micelles (isotherme A, figure 3), alors que les colorants trisulfonés, ayant leurs groupes sulfoniques répartis autour des deux extrémités de la molécule se disposeront à plat sur la surface de l'adsorbant (isotherme D, figure 3). Ce dernier type d'isotherme, nous l'avons vu, caractérise un soluté satisfaisant à certaines conditions de l'adsorbographie : distribution du soluté en faveur du solide, plateau de saturation. De plus les colorants trisulfonés sont très solubles dans l'eau, ce qui permet d'une part de préparer des solutions aqueuses à concentration élevée et assure d'autre part une bonne redissolution et une bonne migration du soluté au sein du solvant développeur.

V-1 -1 Choix du composé organique

Nous nous sommes efforcés de découvrir des composés organiques et des colorants se rapprochant le plus des conditions de l'adsorbographie, tout en nous limitant à des molécules relativement petites, évitant ainsi une mauvaise distribution de l'adsorbat sur le solide.

Malgré de nombreux essais, seul le colorant Rouge acide 27 a pu être retenu. Ce colorant est le sel trisodique de l'acide (sulfo 4' naphtylazo 1') 1 hydroxy 2 naphthalène disulfonique 3-6. Sa formule est :



P. M. = 604

Titre = 91,5 à 92 %

Eau = 7,5 à 8 %

(méthode Fischer)

Le colorant Rouge acide 18, isomère pourtant de ce dernier, ne correspondait pas aux conditions requises. En effet, son R_f sur alumine n'est pas nul, c'est-à-dire que son isotherme d'adsorption doit plutôt rappeler l'isotherme A (figure 3) que l'isotherme D.

V-1 -2 Purification du colorant - Contrôles

Le produit commercial a d'abord été débarrassé des électrolytes (sulfate de sodium et chlorure de sodium) par dissolution aqueuse du colorant et reprécipitation par l'alcool absolu. Cette opération est répétée cinq à six fois.

Le colorant ainsi purifié est dosé par la méthode classique de réduction des groupements azoïques au moyen de trichlorure de titane ($TiCl_3$).

On contrôle par ailleurs la teneur en impuretés organiques (colorants isomères par exemple), par chromatographie de la solution aqueuse du colorant sur couche mince de cellulose. Le développement avec :

Butanol normal	44	parties
Pyridine	21	-
Eau	35	-

fait apparaître (figure 10) une teneur en impuretés organiques très inférieure à 0,5 %.

Nous avons également pris soin de déterminer la constante de dissociation du colorant, en transformant, par passage sur un échangeur ionique, le sel trisodique en acide. Ce dernier est alors dosé par la soude décimale. La neutralisation est suivie au moyen d'un pHmètre Tacussel, type TS 7, muni d'une électrode de verre et d'une électrode au calomel (figure 11). La valeur du pK (2,6) correspond à la dissociation d'un acide moyennement fort.

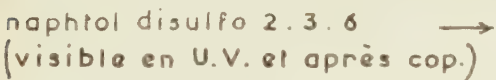


Figure 10



Figure 12

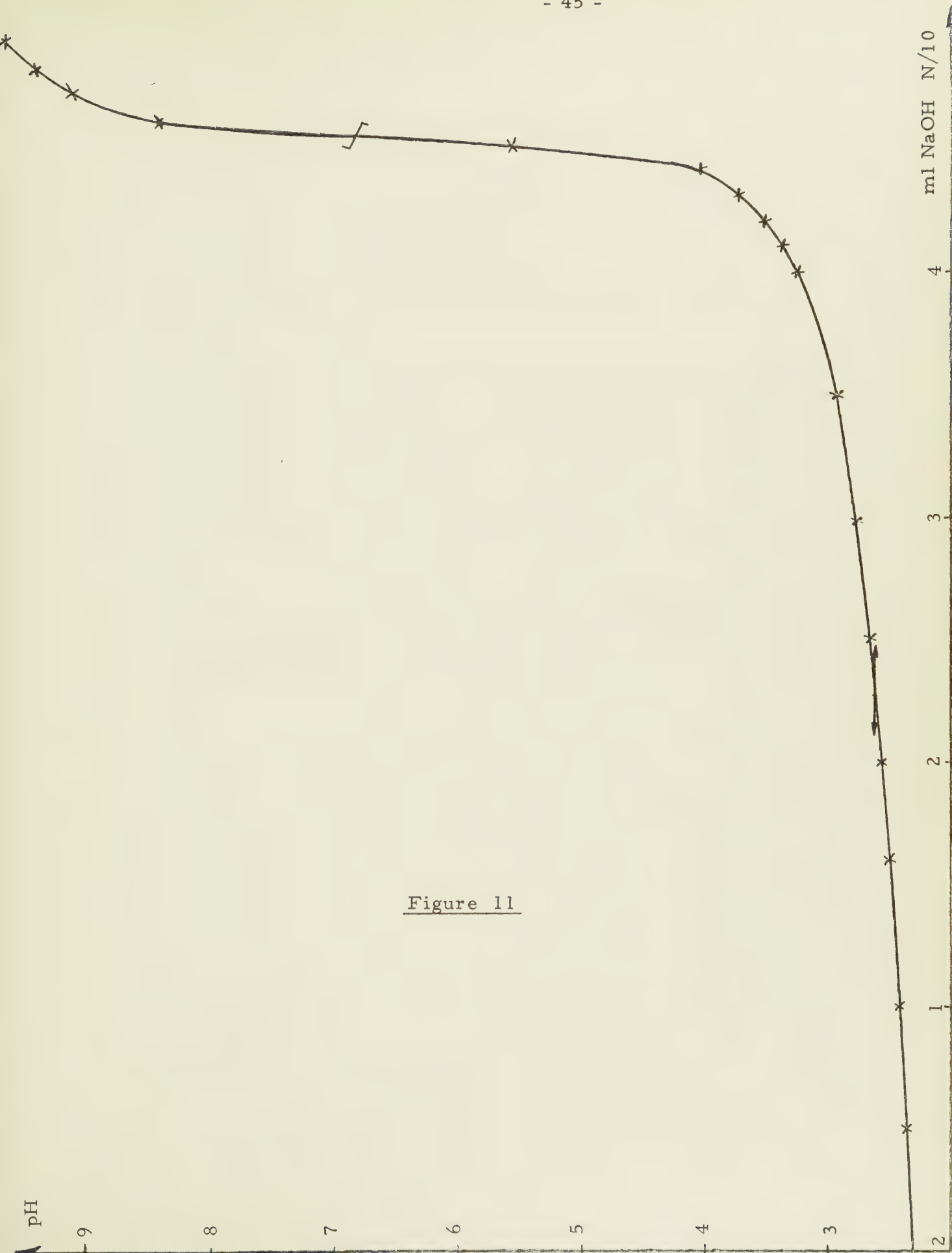


Figure 11

V-1 -3 Essais d'adsorbographie avec le Rouge acide 27

(Figure 12)

Ils ont porté sur plusieurs adsorbants :

- 1/ une alumine Fluka (structure gamma) de surface spécifique $150 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 2/ une alumine Ugine (structure gamma) de surface spécifique $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$, employée en mélange.
- 3/ une alumine Camag (structure gamma) de surface spécifique $230 \text{ m}^2/\text{g}$, préalablement lavée à l'acide acétique en vue d'éliminer les ions Na^+ . En effet, si l'alumine contient des ions Na^+ , la mesure n'est plus possible car la constante de stabilité du complexe sodé est faible.
- 4/ une alumine frittée consolidée de surface spécifique $8 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 5/ une alumine Ugine (structure Θ) de surface spécifique $45 \text{ m}^2/\text{g}$.

En prenant des aires d'encombrement, respectivement de 185 Å^2 pour une alumine de structure Θ et de 285 Å^2 pour une alumine de structure γ (voir chapitre III) pour une molécule de colorant, nous avons obtenu les résultats suivants :

Tableau 3

Matériau	Surface B. E. T. m^2/g	Surface trouvée m^2/g
N° 1	150	155 135 130 142 140
N° 1 + N° 2	50	49,2 46
N° 3	230	213 262
N° 4	8	9,2
N° 5	45	49 50

V-2 Le soluté est un composé minéral

V-2 -1 Adsorbographie sur alumine

L'ion employé dépendra de la nature du solide à étudier. Ainsi LENOIR (16), GERY (19), MICHOU-SAUCET (23) et SICLET (36) ont montré que l'ion $\text{SO}_4^{=}$ présente une forte affinité pour l'alumine ou en d'autres termes que le complexe alumine-ion $\text{SO}_4^{=}$ présente une grande stabilité. On le vérifie par adsorbographie : si on dépose une faible quantité de solution aqueuse de sulfate de soude sur une chromatoplaque préparée avec une couche mince d'alumine, et si on procède au développement par l'eau, il se formera, comme pour le Rouge acide 27, une zone d'égale concentration à partir du point de dépôt, traduisant une adsorption selon un isotherme du type D (figure 3).

Le complexe formé entre alumine et ions $\text{SO}_4^{=}$ et Na^+ est même plus stable que le complexe alumine-Rouge acide 27- Na^+ : nous avons observé en effet que si l'on ajoute du sulfate de soude à la solution aqueuse de colorant, c'est l'ion sulfate qui est adsorbé préférentiellement par l'alumine dans la zone de dépôt. Le colorant, au cours du développement, se déplace avec le front du solvant développeur.

1/ Délimitation de la surface des taches : on dispose de deux procédés pour "visualiser" les taches de $\text{SO}_4^{=}$ adsorbé, incolore lui-même.

- on ajoute à la solution aqueuse de sulfate de sodium une petite quantité de Rouge acide 27. En déposant cette solution sur l'alumine, on obtient un spot rose pâle. Si on procède au développement par l'eau, on observe la formation d'un front coloré qui se déplace avec le front du solvant, et indique la limite supérieure de la bande correspondant au complexe alumine- $\text{SO}_4^{=}$,

lorsque le développement est complet (figure 13).

- au lieu d'un marqueur coloré, on peut utiliser un "marqueur" radioactif. Pour cela on ajoute à la solution de sulfate de sodium initiale une petite quantité de sulfate de sodium marqué au ^{35}S . Après dépôt de la solution et développement, une simple autoradiographie renseigne sur la forme de la tache développée et sur son homogénéité (figure 14). Cette seconde méthode est donc plus rigoureuse que la première, qui ne donne comme seul renseignement que la limite aval de la zone développée correspondant au

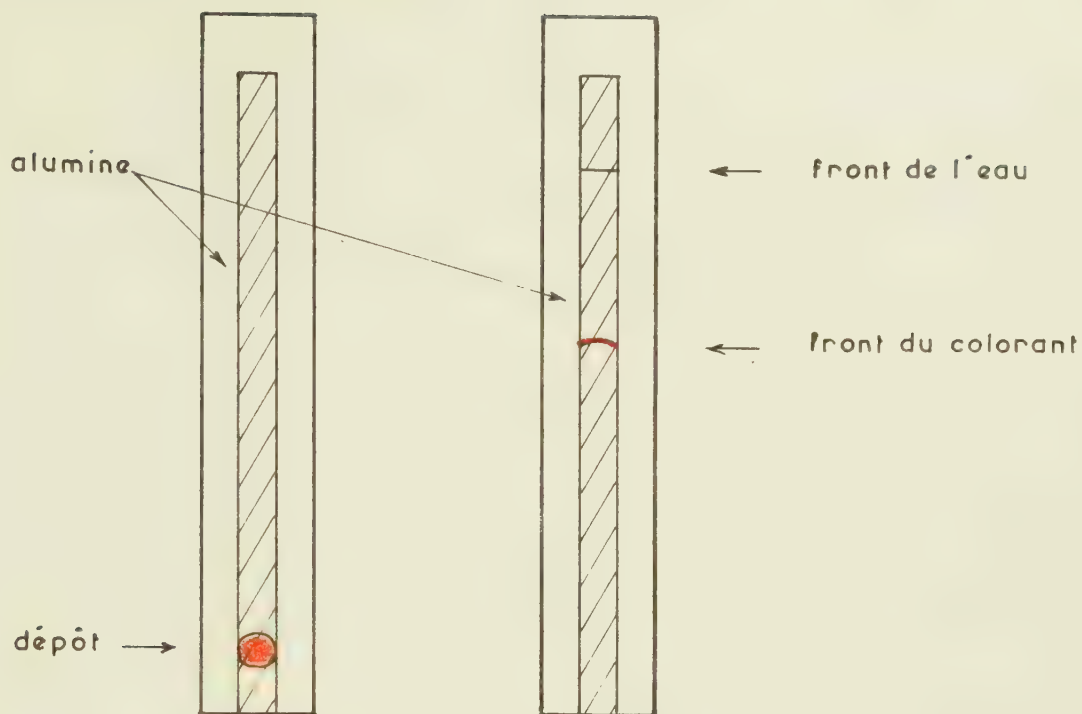


Figure 13

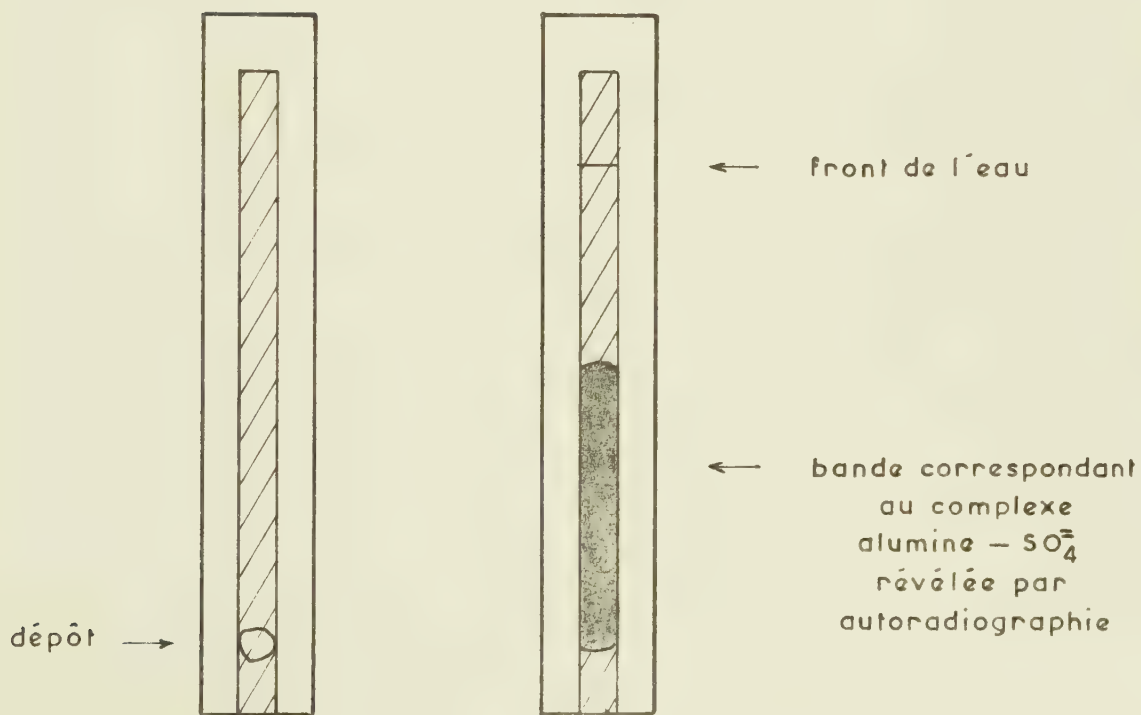


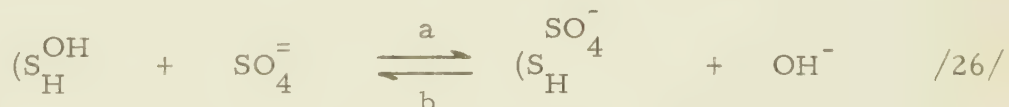
Figure 14

complexe alumine - SO_4^- . Pour déterminer la quantité d'alumine engagée dans ce complexe, il faut admettre que cette zone développée occupe d'une part toute la largeur du "couloir" de solide tracé sur la bandelette de verre, et que sa limite amont d'autre part est le point de dépôt initial.

- 2/ Réalisations expérimentales : il est à remarquer que l'ion SO_4^- ne présente pas un isotherme du type D si au lieu du sulfate de sodium, nous utilisons le sulfate de cuivre. En effet le sulfate de cuivre n'a pas un R_f nul sur l'alumine lors d'un développement par l'eau. Ces deux types d'isotherme peuvent s'expliquer par le fait que dans toute réaction d'échange, il faut tenir compte de toutes les constantes d'équilibre des complexes susceptibles de se former, ainsi qu'en témoignent les travaux de EYRAUD et Collaborateurs (55, ...).

Les aires d'encombrement de l'ion SO_4^- (mesurées par adsorbographie au moyen de solutions de Na_2SO_4) varient largement avec le type d'alumine : ainsi nous obtenons pour l'alumine de structure θ une aire d'encombrement de $195 \text{ \AA}^2$, alors qu'avec l'alumine de structure γ , cette aire est de $275 \text{ \AA}^2$.

Le développement a été effectué avec de l'eau tamponnée à pH= 4 par de l'acide acétique, en vue de favoriser le déplacement de l'équilibre :



dans le sens de a. La solution de sulfate utilisée correspond à une concentration de $1,29 \cdot 10^{20}$ ions SO_4^- /ml et une activité de 3,3 mCi/ml.

Les essais ont porté sur :

- 1/ une alumine Camag (structure gamma) de surface spécifique $230 \text{ m}^2/\text{g}$ identique à l'alumine 3/ (V-1 -3).
- 2/ une alumine Fluka (structure gamma) de surface spécifique $150 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 3/ une alumine Ugine (structure tête) de surface spécifique $45 \text{ m}^2/\text{g}$.

Nous obtenons ainsi :

Tableau 4

Matériau	Surface B. E. T. m ² /g	Surface trouvée m ² /g
N°1	230	198 288 192
N°2	150	150
N°3	45	44 - 45 36,5 30,5 39

V-2 -2 Adsorbographie sur silice

Il est bien certain que la nature de l'ion approprié à l'étude de la surface spécifique d'un solide par adsorbographie dépend de la constante de stabilité du complexe solide-ion adsorbé. Si l'ion $\text{SO}_4^{=}$ donne avec l'alumine un complexe présentant une grande stabilité, il n'en est pas de même si l'on met en oeuvre un autre solide, tel qu'un gel de silice. Dans ce cas, lors du développement, on observe que l'ion sulfate se déplace avec l'eau distillée employée comme développeur, et qu'on ne se trouve plus en présence d'une adsorption répondant à un isotherme du type D. Il faut avoir recours à un autre composé ionique minéral satisfaisant à un tel type d'isotherme : nous avons trouvé que l'ion Ca^{++} , sous forme de chlorure de calcium, convient.

En utilisant une solution de chlorure de calcium, marquée au ^{45}Ca , à une concentration de $1,1 \cdot 10^{20}$ ions Ca^{++}/ml et ayant une activité de $1,23 \text{ mCi/ml}$, nous procédons comme précédemment. Après dépôt et développement, la bande est visualisée par autoradiographie.

La détermination de la surface spécifique des gels utilisés a été faite comparativement par rapport à un gel pris comme témoin. Cette mesure comparative nous évite ainsi le tracé de l'isotherme et de ce fait la détermination de la surface d'encombrement de l'ion Ca^{++} .

Nos essais ont porté sur :

- 1/ un gel de silice Merck
- 2/ un gel de silice H pour chromatographie.

Tableau 5

Matériaux	Surface B.E.T.	Surface trouvée
N°1	500 m ² /g	585 m ² /g
		522 m ² /g
		540 m ² /g
N°2 Témoin	470 m ² /g	470 m ² /g

V-3 Essais sur gels mixtes

On peut penser qu'un gel mixte silice-alumine, obtenu par coprécipitation, présente plusieurs types de sites de chimisorption. Le cas le plus simple que l'on puisse imaginer comprendrait des types de sites S_1 dûs à l'aluminium et des types S_2 dûs au silicium. Dans un modèle aussi simplifié, on peut se demander si l'adsorbographie est susceptible de doser les sites S_1 et S_2 .

Une première étape nous a paru nécessaire, à savoir l'analyse des propriétés chimiques superficielles de deux phases distinctes, alumine et silice en mélange. Pour ce faire, nous avons réalisé des couches minces de composition silice-alumine 25/75, 50/50 ou 75/25.

Le réactif spécifique de l'alumine était le sulfate de soude ou le Rouge acide 27 ; le réactif spécifique de la silice était le chlorure de calcium.

1° / La mise en oeuvre du sulfate de soude correspond bien à la condition nécessaire de l'adsorbographie, c'est-à-dire un R_f nul pour le mélange. Cependant on remarque un étalement plus important de la tache. Les résultats obtenus, traduits en pourcentage d'alumine, sont en défaut par rapport aux résultats réels de 35 à 50%.

2° / Il n'en va plus de même avec une solution de Rouge acide 27. Le R_f du réactif n'est pas nul pour le mélange des deux phases silice-alumine.

3° / La solution de chlorure de calcium donne lieu à la même observation que pour le Rouge Acide 27.

En conclusion, la présence d'une phase solide étrangère perturbe généralement les méthodes de dosage des sites de chimisorption d'un solide déterminé. Ce phénomène est dû à la variation de composition ionique de la solution au contact de la couche d'adsorbant par échange avec le solide étranger.

Cette étude préalable réalisée sur un mélange de deux phases solides distinctes montre les difficultés du dosage de deux sites S_1 et S_2 , par la méthode d'adsorbographie, sur une phase solide divisée unique.

Dans le cas le plus général il sera nécessaire de faire appel à des méthodes plus fines d'échange ionique avec des solutions de composition variable et connue, à l'équilibre du système (95). Il est dans ce cas possible en principe de disposer de données suffisantes pour doser un nombre quelconque de sites de nature différente.

VI - Conclusion

L'adsorbographie, méthode de détermination de surfaces spécifiques, présente des avantages certains :

- 1/ Au même titre que la chromatographie en couches minces, cette méthode ne demande qu'une quantité relativement minime d'échantillon. Cette quantité peut être d'autant plus faible que la surface spécifique du solide est faible.
- 2/ C'est une méthode qui peut être non destructive, donc intéressante dans le contrôle à la touche des matériaux frittés par exemple.
- 3/ Elle est simple à mettre en oeuvre.

Malheureusement ses inconvénients limitent quelque peu son champ d'application. Ainsi :

- 1/ des erreurs importantes peuvent provenir de l'écoulement superficiel du réactif et sa diffusion trop lente dans les capillaires.
- 2/ La couche d'adsorbographie ne doit pas présenter de fissurations.
- 3/ Il n'est pas toujours facile de connaître exactement le temps nécessaire au développement pour permettre un étalement complet de la tache de réactif, surtout en opérant avec des substances incolores.
- 4/ Il est indispensable d'avoir une connaissance assez précise sur les constantes de stabilité des complexes formés ainsi que des impuretés ioniques compétitives pouvant rentrer en réaction.
- 5/ Une connaissance imparfaite des propriétés chimiques superficielles du solide rend les mesures douteuses.

CONCLUSION

La réactivité de l'interface solide-liquide ou solide-gaz dépend de nombreux facteurs : la nature du solide, la nature, la pression ou la concentration du réactif, la surface spécifique, ... La surface d'un solide ionique, telle qu'un oxyde métallique par exemple, peut être caractérisée par un certain nombre de sites S , S' , S'' , ... de chimisorption, si la surface est considérée comme homogène vis à vis de tous les sites S , tous les sites S' , tous les sites S'' , ... Dans certains cas, la réaction présente un spectre d'énergie continu, la surface est dite alors hétérogène. Les réactions peuvent être soit du type covalentes, soit du type ioniques.

Nous avons mis en oeuvre des réactions d'échange ionique sur solide homogène possédant un ou deux types de sites (alumine, silice, gels mixtes silice-alumine) en vue de déterminer des surfaces spécifiques par chimisorption.

Les équilibres de chimisorption entre un ion en solution et le solide sont, comme EYRAUD et Collaborateurs (55) l'ont montré, sous la dépendance de tous les autres ions de la solution. Si on désire saturer tous les sites chimiques S d'une surface par un réactif ionique $A^- C^+$, il est nécessaire de tenir compte des constantes de stabilité de tous les complexes $S \overset{C}{\underset{A}{\rightleftharpoons}}$, $S \overset{C'}{\underset{A}{\rightleftharpoons}}$, $S \overset{A'}{\underset{C}{\rightleftharpoons}}$, ... des ions A , A' , C , C' , ... A^- , A'^- , C^+ ou C'^+ ... peuvent constituer des réactifs dont le dosage permet de déterminer le nombre de sites d'un échantillon solide donné.

Si par une méthode d'étalonnage préalable, on connaît la surface occupée par un site S , il est alors possible de déterminer par chimisorption les sites d'un solide de même nature.

La colorimétrie est une technique particulièrement rapide et sensible pour déterminer de faibles surfaces spécifiques par adsorption d'un colorant ionique.

La chromatographie en couches minces, appliquée à des réactifs de R_f pratiquement nul, très soluble vis à vis d'un développeur particulier, donne des taches dont la surface est proportionnelle à la quantité de réactif utilisé et inversement proportionnelle à la surface volumique du support. Cette technique nous a conduit à proposer une méthode expérimentale pour déterminer la surface spécifique d'un solide divisé, "l'adsorbographie", quand on connaît l'aire d'encombrement d'un site actif du solide en cause.

Quand on ne dispose pas d'un colorant approprié, on peut faire appel à des ions minéraux associés à des traceurs radioactifs. La surface de la tache s'obtient dans ce cas par impression d'émulsions photographiques sensibles.

La méthode peut être entachée d'un certain nombre d'erreurs parmi lesquelles on peut citer :

- 1/ l'écoulement superficiel du réactif et diffusion trop lente dans les capillaires,
- 2/ fissuration de la couche d'adsorbographie,
- 3/ développement incomplet de la tache,
- 4/ impuretés ioniques compétitives d'adsorption,
- 5/ connaissance imparfaite des propriétés chimiques superficielles du solide.

Ces restrictions mises à part, il semble que les méthodes d'adsorption chimique peuvent rendre des services dans de nombreux cas, en particulier : donner une indication de la surface spécifique locale d'un matériau fritté par méthode rapide non destructive à la touche ou d'un matériau pulvérulent disponible en faibles quantités.

En tout état de cause, l'étude précédente a le mérite de préciser les mécanismes d'échange entre une couche du matériau poreux et un soluté, dans un domaine de concentration tout à fait inhabituel aux conditions d'une chromatographie normale qui implique nécessairement un coefficient de partage constant, c'est-à-dire une concentration faible dans les deux phases.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER - J. amer. Chem. Soc. 1938, 60, 309-319
- (2) W.D. HARKINS et G. JURA - J. amer. chem. Soc. 1944, 66, 919-927
- (3) W.D. HARKINS et G. JURA - J. amer. chem. Soc. 1944, 66, 1362-66
- (4) W.D. HARKINS et G. JURA - J. amer. chem. Soc. 1944, 66, 1366-73
- (5) L. HAGDAHL et R.T. HOLMAN - J. amer. chem. Soc. 1950, 72, 701-5
- (6) M.J. KATZ - Anal. Chem. 1954, 26, 734-5
- (7) F.E. BARTELL et D.J. DONAHUE - J. Phys. Chem. 1952, 56, 665-70
- (8) J.H.L. WASTON - J. Appl. Phys. 1948, 18, 153
- (9) C. CLEMENT - Rev. I.F.P. 1962, 17, 1336-71
- (10) C. CLEMENT - Rev. I.F.P. 1963, 18, 420-37
- (11) D. BARTHOMEUF - Thèse Lyon 1963
- (12) C. EYRAUD, L. CHARVERIAT, C. DANEYROLLE et J. LENOIR -
Communication au colloque R.I.L.E.M. Paris Avril 1964
- (13) C.M. GILES, M.V. MEHTA, C.E. STEWART et R.V.R. SUBRAMANIAN -
J. Chem. Soc. 1954, 4360-74
- (14) L. ROOSENS - Ind. Chim. Belge 1952, 17, 211-339
- (15) H. GUINAMAND - Thèse Lyon 1962
- (16) J. LENOIR - Thèse Lyon 1960
- (17) F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL et B. IMELIK - Bull. Soc. chim. 1964;
635-9
- (18) A. COMPAGNER et J. MEDEMA - J. Chim. Phys. 1964, 61, 409-11
- (19) M. GERY - Thèse Lyon 1963
- (20) R.S. HANSEN, J.A. MURPHY et T.C. Mc GEE - Trans. Faraday Soc. 1964,
60, 597-603

- (21) P.H. EMMETT - Catalysis Reinhold Publishing 1954 - Vol 1 - p. 53
- (22) D.M. YOUNG et A.D. GROWELL - Physical adsorption of gases
London Butterworths 1962
- (23) M.A. MICHOU-SAUCET - Thèse Lyon 1963
- (24) Y. TRAMBOUZE - Aluminium - Extrait du Nouveau Traité de chimie minérale
Masson 1961 - p. 559 et 583
- (25) A.J. HALEY - J. Appl. Chem. 1963, 13, 392-99
- (26) J.H. ATKINS - Anal. Chem. 1964, 36, 579-83
- (27) P.E. EBERLY - J. Phys. Chem. 1961, 65, 1261-5
- (28) P.E. EBERLY et C.N. KIMBERLIN - Trans. Faraday Soc. 1961, 57, 1169-75
- (29) T. CUMMINGS, H.C. GARVEN, C.H. GILES, S.M.N. RAHMAN, J.G. SNEDDON,
et C.E. STEWART - J. Chem. Soc; 1959, 535-44
- (30) C.H. GILES, H.U. MEHTA, S M N RAHMAN et C.E. STEWART - J. Appl.
Chem. 1959, 9, 457-66
- (31) L. DE MOURGUES - Chim. Anal. 1963, 45, 103-10
- (32) C. EYRAUD et Y. EYRAUD - Labor. 1955, 12, 1320
- (33) S.L. RUIZ, P. CHOVIN et H. MOUREN - Bull. Soc. Chim. 1946, 13, 592-4
- (34) G. SANDSTEDE, E. ROBENS - Chem. Ing. Technik 1960, 32, 413-7
- (35) E. STAHL - Dünnschicht Chromatographie, ein Laboratoriums Handbuch -
Springer Verlag 1962
- (36) G. SICLET - Thèse Lyon 1964
- (37) M.C. KORDECKI et M.B. GANDY - Quaterly technical status report n°4
Project n° A 446-3 . Septembre 1960
- (38) M.C. KORDECKI et M.B. GANDY - Quaterly technical status report n°5
Project n° A 446-3 Octobre 1960
- (39) T. VICKERSTAFF - The physical Chemistry of dyeing - Oliver and Boyd 1950
- (40) E. HEFTMANN - Chromatography Reinhold Publishing 1961
- (41) M.C. KORDECKI et M.B. GANDY - Int. J. of appl. Radiation and Isotopes
1961, 12, 27-31
- (42) F.M. NELSEN et F.T. EGGERSTEN - Anal. Chem. 1958, 30, 1387
- (43) T. HILL - J. Chem. Phys. 1947, 15, 767

- (44) M. DOLE - J. Chem. Phys. 1948, 16, 25
- (45) I. HALASZ et G. SCHAY - Z. anorg. Allg. Chem. 1956, 287, 242
- (46) M. ROBINET - Précis de teinture des fibres textiles - Teintex - Paris 1951
- (47) S. GUPTA - J. Sci. Ind. Res. 1961, 20 B, 424
- (48) RAMESHWAR PRASUD et ARUNK DEY - J. Indian Chem. Soc. 1960, 37 n°12, 747
- (49) KOLARIK et KONRINS - Coll. czech. chem. Comm. 1960, 25 n°4, 1000
- (50) DUROV, PERONA, RASPOPOV - Dokl. akad. Nauk S.S.S.R. 1962, 143 n°4, 849
- (51) R.S. PETROVA, E.V. KRAPOVA et K.D. SHEBERBAKOVA - "Gas chromatograph - 1962 - Proc. 4th Symp. Hamburg" London Butterworths 1962, p. 18-25
- (52) E. CALVET, H. MILSON et J. CHAPUIS - Bull. Soc. Chim. 1956, 1399-402
- (53) D.M. CHAKTINE et E.V. LEVINTOVITCH - Détermination de la surface spécifique des argiles et des kaolins à l'aide du W radioactif.
- (54) E. LEDERER - Chromatographie Masson et Cie 1959, vol. 1
- (55) C. EYRAUD, J. LENOIR, G. SICLET, M.A. MICHOU-SAUCET et P. PIERRON - C.R. Acad. Sci. 1963, 256, 2404-6
- (56) E. LEDERER et M. LEDERER - Chromatography Elsevier Amsterdam 1963
- (57) W.B. INNES - Anal. Chem. 1951, 23, 759
- (58) K.A. KRIEGER - Ind. Engng. Chem. 1944, 16, 398
- (59) J.W. Mc BAIN et A.M. BAKR - J. amer. chem. Soc. 1926, 48, 690
- (60) H.G. CASSIDY - Adsorption and chromatography - Intersciences publishers, New-York 1951
- (61) J.H. de BOER, G.M. HOUBEN, B.C. LIPPENS, W.H. MEIJS et W.K.A. WALRAVE - J. of Catalysis 1962, 1, 1
- (62) J.H. de BOER, J.M.H. FORTUIN, B.C. LIPPENS et W.H. MEIJS - J. of Catalysis 1963, 2, 1
- (63) CUER, CAILLET, ELSTON, JUILLET, POINTUD, PRETTRE et TEICHNER - Bull. Soc. Chim. 1959, 152
- (64) P.C. CARMAN - Trans. Inst. Chem. Engrs London 1937, 15, 150
- (65) P.C. CARMAN - J. Soc. Chem. Ind. London 1938, 57, 225
- (66) P.C. CARMAN - J. Soc. Chem. Ind. London 1939, 58, 1

- (67) P.C. CARMAN - Symposium on New Methods for Particle Size Determination
1941, p. 24
- (68) J. KOZENY - Chem. Abstr. 1927, II a, 136, 271
- (69) SAMESHIMA - Bull. Chem. Soc. Jap. 1926, 1, 5
- (70) S. BRUNAUER L.S. DEMING W.E. DEMING E. TELLER - J. amer. chem.
Soc. 1940, 62, 1723
- (71) J.G. KIRCHNER, J.M. MILLER et G.J. KELLER - Anal. Chem. 1951, 23, 420
- (72) C.H. GILES, T.H. Mac EWAN, S.N. NAKAWA et D. SMITH - J. chem. Soc.
1960, 3973
- (73) J.D. DANFORTH - 2e congrès international de Catalyse - Paris 1960, 1271
- (74) A.G. OBLAD, T.H. MILLIKEN et G.A. MILLS - Advances in Catalysis 1951,
III, 202-34
- (75) W.C. HOLM, G.C. BAILEY et A. CLARK - J. Phys. Chem. 1959, 62, 129
- (76) J.G. ASTON et J. GREYSON - 2e International Congress of Surface Activity
Butterworths Scientific Publication London 1957, II, 39
- (77) A.V. KISELEV - id. p. 168
- (78) M.J. WEBER, J.C. MORRIS - J. amer. Wat. Works 1964, 56, 447
- (79) H.P. LEFTIN et W.K. HALL - 2e Congrès international de Catalyse - Paris
1960, 1353
- (80) M. OKUDA et T. TACHIBANA - Bull. Chem. Soc. Jap. 1960, 33, 863
- (81) M. FELDEN - Thèse Nancy 1959
- (82) S. AHRLAUD, L. GRENTHE et B. NOREN - Acta Chem. Scand. 1960, 14, 1059
- (83) D. PAVLOV et J. BELLONI - Comptes Rendus 1962, 255 n°19, 2420
- (84) L.J. PIERONI et J.S. DRANOFF - A.I. Ch. E. Journal 1963, 9, 42
- (85) H. MARTIN et H. LANDEPONT - J. chim. Phys. 1963, 60, 1086
- (86) J.M. VERGNARD - Bull. Soc. chim. 1963. 1217
- (87) FOWLER - "Statistical Mechanics" Cambridge University Press Peddington
England 1956, p. 833
- (88) G. HASLEY et H.S. TEMPLOR - J. Chem. Phys. 1947, 15, 624
- (89) S. BRUNAUER - "Adsorption of gases and vapors" Princeton University Press
Princeton 1943, p. 74
- (90) F.C. TOMPKINS - Trans. Faraday Soc. 1950, 46, 569

- (91) M. BOUDART - J. amer. chem. Soc. 1952, 74, 3556
- (92) E. WILHELIN et R. WAY - Bull. Sew. Carter Geol. 1961, 14, 149
- (93) R. LUMBROSO - J. Rech. C.N.R.S. 1960, 50, 33
- (94) R. KUNIN et R.J. MYERS - "Ion exchange Resins" Willey New-York 1952
- (95) G. SICLET - Publication à paraître Bull. Soc. Chim.

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

EAUX USEES : ELIMINATION - DEPOLLUTION

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. EYRAUD C.
TEICHNER
TRAMBOUZE
DANEYROLLE
JACOT

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 12 juillet 1965

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

